



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *Institut Nationale Polytechnique de Toulouse*
Discipline ou spécialité : *Sciences des agroressources*

Présentée et soutenue par *Mathieu Mazza*
Le 20 février 2009

Titre : *Modification chimique de la cellulose en milieu liquide ionique et CO₂ supercritique*

JURY

Pr. Jacques Fages	<i>Ecole des Mines d'Albi-Carmaux</i>	Président
Pr. Pierre Krausz	<i>Université de Limoges</i>	Rapporteur
Pr. Naceur Belgacem	<i>Université de Grenoble</i>	Rapporteur
Pr. Carlos Vaca Garcia	<i>Institut Nationale Polytechnique de Toulouse</i>	Membre
Dr. Christine Cecutti	<i>Institut Nationale Polytechnique de Toulouse</i>	Invitée
Mme Marie-José Villette	<i>Entreprise TEMBEC SAS</i>	Invitée

Ecole doctorale : *Sciences de la matière*
Unité de recherche : *Laboratoire de Chimie Agro-industrielle*
Directeur(s) de Thèse : *Pr. Carlos Vaca-Garcia et Dr. Christine Cecutti*

à mon père.

La vie est comme un arc en ciel, il faut de la pluie et du soleil pour en voir les couleurs.

Remerciements

Ce travail de thèse doit beaucoup à de nombreuses personnes. Je souhaite ici les remercier toutes :

Je remercie à travers Marie-José Villette, Denis Sens et Gérald Bontemps la société Tembec de m'avoir offert l'opportunité d'effectuer cette thèse. Merci de m'avoir accordé votre confiance et d'avoir manifesté votre soutien tout au long de cette période. Je tiens à remercier plus particulièrement Mme Marie-José Villette pour sa disponibilité et pour toutes ces remarques toujours constructives et pertinentes.

Un grand merci à mes deux directeurs de thèse, M. Carlos Vaca-Garcia et Mme Christine Cecutti, pour leur encadrement et pour leur soutien. Un grand merci à Christine pour son aide lors de la rédaction et la préparation à la soutenance.

Je remercie mes rapporteurs, Pr. Pierre Krausz et le Pr. Naceur Belgacem, d'avoir accepté de faire parti de mon jury, d'avoir lu et expertisé ce travail de thèse dans un délai record.

Merci au Pr. Jacques Fages d'avoir accepté sans hésitation le rôle de Président du jury. Je tiens aussi à vous remercier de votre accueil à l'EMAC au début de cette thèse. Vos connaissances et votre savoir-faire en matière de fluide supercritique m'ont permis de mener à bien une bonne partie de ce travail de thèse. Vous avez été au commencement et à la fin de cette thèse. La boucle est bouclée.

Je remercie aussi tout le personnel du Laboratoire de Chimie Agro-industrielle sans qui ce travail de thèse n'aurait pas pu être mené à bien. Merci pour votre accueil, votre aide, vos conseils, vos coups de main, votre soutien, votre écoute. Parmi tous les membres du personnel, je tiens plus particulièrement à remercier Karine pour sa disponibilité, son sourire, et les passe-droits accordés pour les bons de commandes, Michel pour sa disponibilité quotidienne, et sa rapidité pour résoudre tous mes problèmes, Jérôme pour son aide sur le plan scientifique, pour sa vision des choses et son swing au golf. Merci à vous et à tous les autres.

Merci aussi à tous les doctorants, passés et présents. Grâce à vous, le travail s'est fait dans une ambiance festive, chaleureuse, amicale mais aussi professionnelle. Je vous remercie tous individuellement pour vos particularités : de la sagesse et du professionnalisme de Philippe et Laurent, à l'excentricité et au grain de folie de Louise et Sylvain. Merci à tous, bon courage pour la fin de votre thèse, et bonne continuation pour la suite. Merci aussi à mes stagiaires qui m'ont permis d'avancer plus rapidement. Merci à Andrei et aux quatre fantastiques (Nolween, Nicoleta, Claire et Virginie).

Je ne pense pas pouvoir remercier assez les personnes qui vont suivre. Ils étaient de parfaits inconnus avant le début de cette thèse, ils sont aujourd'hui de grands amis. Ils étaient mes collègues, ingénieurs, techniciens, stagiaires ou doctorants, ils sont aujourd'hui presque des frères et des sœurs. Même si nos chemins se sont croisés il y a 40 mois maximums, j'ai l'impression de les connaître depuis mon enfance, et même s'ils bifurquent aujourd'hui, je suis sûr que je les reverrai souvent dans ma vie future. Merci pour votre soutien, vos conseils, vos coups de pieds au cul, vos délires, vos éclats de rire, votre folie. Merci Emilie, Laurie, Julien, Delphine, Lupita, Claire, Olivier, et surtout, Fabien. Mon pote, cette thèse aurait été réellement différente sans toi. Merci l'ami.

Merci aussi à toutes celles et ceux qui ont traversés ma vie pendant cette période et à mes amis d'enfance. Vous m'avez permis de décompresser, de me couper du travail et de me remettre les pieds sur terre. Je remercie aussi les personnes qui ont lu et corrigé ce manuscrit afin qu'il soit le plus correct possible.

Enfin, j'adresse un remerciement particulier aux membres de ma famille. Ma mère, ma sœur, mon beau-frère, mon neveu fraîchement arrivé, les suisses (Claude, Caroline et Lauren) pour leur aide, leur présence, leur capacité à me déconnecter du travail mais aussi à me replonger dedans. Je vous aime tous, merci.

Pour conclure, je remercie mon père. Même s'il n'est plus là physiquement, il me guide au quotidien, et il n'y a pas un seul jour durant lequel je ne pense pas à lui. Merci papa.

Introduction

Selon la COPACEL (confédération française de l'industrie du papier, carton et cellulose), en 2006 la France était le 13^{ème} producteur mondial de papier (toutes formes confondues) et le 4^{ème} en Europe. Sa production totale annuelle pour l'année 2006 était de 12 millions de tonnes de pâte, papiers et cartons. La répartition de cette production entre les différents types de papiers et cartons est représentée sur le graphique suivant :

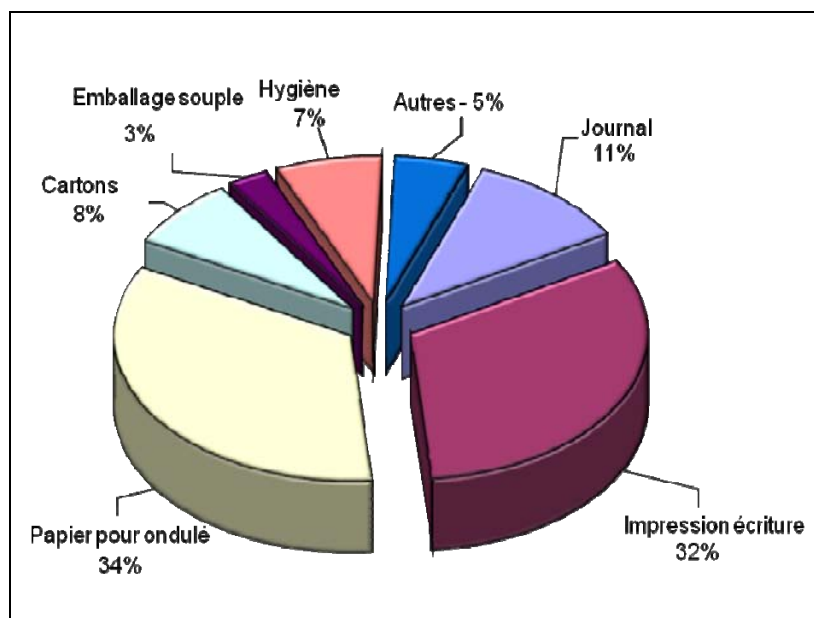


Figure 1 : Production de papier par types en millier de tonne en 2006 en France

Depuis quelques années, la production de papier en France recule à cause d'une hausse des prix de production. Le prix de l'énergie a augmenté de 100% en 5 ans. La concurrence du bois énergie, les difficultés de production du bois, et l'augmentation du coût des transports ont aussi contribué à ce phénomène. Enfin, la hausse des prix des produits chimiques a aussi eu des conséquences sur la hausse des prix de production et la diminution de la production. Cette baisse a été de 3,1% entre l'année 2005 et 2006.

L'impact sur l'industrie papetière a été très fort en 2006 et d'importantes restructurations ont été faites (14 machines arrêtées sur 197, 10 sites papetiers fermés sur 121,

1900 emplois supprimés sur 21300, ce qui représente une fermeture de 600 000 tonnes de capacité de production). En opposition, la consommation de papier en France et dans le monde est en augmentation constante. En 2006, la consommation apparente (production + importation – exportation) de papier en France a été estimée à 11 millions de tonnes. La France se place au 7^{ème} rang mondial et au 4^{ème} rang européen.

Après une chute continue depuis 5 ans, le prix du papier augmente. Cette hausse est une conséquence d'un retour à l'équilibre entre une offre plus limitée et une demande en croissance.

L'industrie papetière amorce aujourd'hui une révolution visant à sauver son activité. Par exemple, l'autogénération d'énergie permet de palier à la hausse des prix de l'électricité et ainsi diminuer les coûts de production. Afin de diminuer la surproduction, des utilisations autres que le papier et le carton doivent être trouvées comme, par exemple, la production de biomolécules et de bioénergie. C'est dans cette optique que l'entreprise TEMBEC a souhaité diversifier les études dans le domaine des dérivés de la cellulose en s'aidant du savoir-faire du Laboratoire de Chimie Agroindustrielle (LCA) de l'ENSIACET

Depuis de nombreuses années, le LCA s'intéresse à la valorisation non alimentaire de la biomasse et notamment de la cellulose. Il a été démontré que le greffage de chaînes grasses sur la cellulose lui conférait un caractère hydrophobe. Cependant, l'utilisation de solvants toxiques, et de réactifs présentant des risques pour l'environnement et pour l'opérateur, ont été un frein à l'industrialisation des procédés mis au point lors d'études antérieures. Aussi, le remplacement de ces composés par d'autres, respectant les principes de la chimie verte, est un axe de recherche prioritaire au sein du LCA.

Ce travail de thèse, présentant les résultats de la fonctionnalisation de la cellulose dans deux milieux non-conventionnels, se divise en quatre parties. La première partie fait l'état de l'art de la littérature concernant l'estérification de la cellulose notamment dans les liquides ioniques et le CO₂ supercritique, puis les résultats expérimentaux seront présentés dans les trois parties suivantes (en CO₂ supercritique, dans BMIMCl et enfin dans DMIMDMP.).

Sommaire

INTRODUCTION	6
---------------------	----------

CHAPITRE 1 : LA CELLULOSE ET LES SYSTEMES REACTIONNELS POUR L'OBTENTION DE DERIVES CELLULOSIQUES	12
---------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------

1 LA CELLULOSE ET LES DERIVES CELLULOSIQUES	13
----------------------------------------------------	-----------

1.1 LA CELLULOSE	13
1.2 CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA CELLULOSE.....	14
1.2.1 LES LIAISONS HYDROGENES	14
1.2.2 LE GONFLEMENT DE LA CELLULOSE.....	17
1.2.3 LES SOLVANTS DE LA CELLULOSE.....	18
1.3 LA FONCTIONNALISATION DE LA CELLULOSE	20
1.3.1 ETHERIFICATION DE LA CELLULOSE.....	21
1.3.2 ESTERIFICATION DE LA CELLULOSE	22
1.3.3 LES APPLICATIONS.....	28

2 LES LIQUIDES IONIQUES	30
--------------------------------	-----------

2.1 PRESENTATION.....	30
2.2 LES LIQUIDES IONIQUES EN SYNTHESE ORGANIQUE	31
2.3 LES LIQUIDES IONIQUES ET LA CELLULOSE	36
2.3.1 LA DISSOLUTION DE LA CELLULOSE DANS LES LIQUIDES IONIQUES.....	36
2.3.2 REACTION D'ESTERIFICATION DE LA CELLULOSE DANS LES LIQUIDES IONIQUES	39

3 LE CO₂ SUPERCRITIQUE	41
------------------------------------------	-----------

3.1 PRESENTATION.....	41
3.2 LES APPLICATIONS.....	42
3.2.1 L'EXTRACTION ET LA PURIFICATION	44
3.2.2 LA REACTION CHIMIQUE.....	45
3.2.3 LE TRAITEMENT DU SOLIDE	48

3.3	LE CO₂ SUPERCRITIQUE ET LA CELLULOSE.....	49
	CONCLUSION	51
	CHAPITRE 2 : ESTERIFICATION DE LA CELLULOSE EN CO₂ SUPERCRITIQUE	52
1	INTRODUCTION	53
2	RESULTATS ET DISCUSSION	55
2.1	ETUDE DU BINAIRE CELLULOSE / CO₂ SUPERCRITIQUE	55
2.2	EXPERIENCES PRELIMINAIRES (REACTEUR EMAC)	56
2.3	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE DEGRE DE SUBSTITUTION	61
2.4	INFLUENCE DE LA QUANTITE D'ACIDE OCTANOÏQUE	63
2.5	INFLUENCE DU PRETRAITEMENT DE LA CELLULOSE.....	64
2.5.1	INFLUENCE DU PRETRAITEMENT DE LA CELLULOSE PAR MISE EN CONTACT AVEC LE CATALYSEUR	64
2.5.2	INFLUENCE DU PRETRAITEMENT DE LA CELLULOSE PAR EMULSION.....	65
2.5.3	RESULTATS	65
2.6	ANALYSE DU MILIEU REACTIONNEL	67
2.7	INTRODUCTION DE L'ACIDE OCTANOÏQUE « GOUTTE A GOUTTE »	69
2.8	TRANSESTERIFICATION DE LA CELLULOSE.....	70
	CONCLUSION	73
	CHAPITRE 3 : ESTERIFICATION DE LA CELLULOSE DANS BMIMCL	76
1	TERNAIRE CELLULOSE, EAU, BMIMCL	77
1.1	DESCRIPTION DU PRINCIPE DE L'ETUDE TURBIDIMETRIQUE.....	78
1.2	SOLUBILITE MAXIMALE DE LA CELLULOSE DANS LE BMIMCL.....	80
1.3	INFLUENCE DE L'EAU SUR LA SOLUBILITE DE LA CELLULOSE DANS BMIMCL	82
2	ESTERIFICATION DE LA CELLULOSE PAR UN ACIDE GRAS	88
2.1	ESSAIS PRELIMINAIRES.....	89
2.2	REACTIONS	91

2.3	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.....	106
2.4	INFLUENCE DE LA QUANTITE DE REACTIFS.....	108
3	UTILISATION D'AUTRES AGENTS ESTERIFIANTS	110
3.1	REACTION AVEC LE CHLORURE D'OCTANOYLE	111
3.2	REACTION AVEC L'ANHYDRIDE OCTANOÏQUE.....	114
	CONCLUSION	117
	CHAPITRE 4 : ESTERIFICATION DE LA CELLULOSE DANS DMIMDMP	118
1	ETUDE TURBIDIMETRIQUE	119
1.1	DISSOLUTION DE LA CELLULOSE DANS LES LIQUIDES.....	119
1.2	INFLUENCE DE L'EAU SUR LA SOLUBILITE DE LA CELLULOSE DANS DMIMDMP	123
2	ESTERIFICATION DE LA CELLULOSE	125
2.1	ESSAIS PRELIMINAIRES.....	126
2.2	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.....	130
2.3	INFLUENCE DE LA QUANTITE DE CHLORURE D'OCTANOYLE	131
2.4	INFLUENCE DE LA DUREE DE REACTION ET DU MODE D'AJOUT DU REACTIF.....	133
	CONCLUSION	135
	PARTIE EXPERIMENTALE.....	139
	REACTIFS ET SUBSTRATS.....	140
	INSTALLATION CO ₂ SUPERCRITIQUE.....	144
	SOLUBILISATION DE LA CELLULOSE DANS LES LIQUIDES IONIQUES.	148
	ETUDE TURBIDIMETRIQUE.	149
	PURIFICATION PAR EXTRACTION A L'AIDE D'UN APPAREIL ASE.....	149
	REACTION D'ESTERIFICATION DE LA CELLULOSE PAR L'ACIDE OCTANOÏQUE EN MILIEU HETEROGENE.....	150
	REACTION DE TRANSESTERIFICATION DE LA CELLULOSE PAR LE LAURATE DE METHYLE EN MILIEU HETEROGENE.....	150

REACTION D'ESTERIFICATION DE LA CELLULOSE PAR L'ACIDE OCTANOÏQUE EN MILIEU LiCl/DMAc.....	151
REACTION D'ESTERIFICATION DE LA CELLULOSE PAR L'ACIDE OCTANOÏQUE EN MILIEU HOMOGENE.....	151
REACTION D'ESTERIFICATION DE LA CELLULOSE PAR LE CHLORURE D'OCTANOYLE EN MILIEU HOMOGENE.....	152
REACTION D'ESTERIFICATION DE LA CELLULOSE PAR L'ANHYDRIDE OCTANOÏQUE EN MILIEU HOMOGENE.....	152
ANALYSES PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IR).....	153
ANALYSES PAR SPECTROSCOPIE DE RESONNANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (¹³ C-RMN).....	154
DETERMINATION DE L'HUMIDITE DE LA CELLULOSE.	156
DETERMINATION DE LA DENSITE VRAIE DE LA CELLULOSE AVEC OU SANS TRAITEMENT CO ₂ SUPERCRITIQUE.....	156
DETERMINATION DU DEGRE DE SUBSTITUTION DES ESTERS GRAS DE CELLULOSE PAR ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE EN PHASE GAZEUSE.	157
ANALYSE THERMOMECHANIQUE DYNAMIQUE (DMA).....	158
THERMOPRESSAGE DES ESTERS GRAS DE CELLULOSE THERMOPLASTIQUES.....	159

Chapitre 1 :
La cellulose et les systèmes réactionnels
pour l'obtention de dérivés
cellulosiques.

1 La cellulose et les dérivés cellulosiques

1.1 La cellulose

La cellulose est le polymère le plus abondant sur terre. Elle représente environ 50% de la biomasse et les végétaux en produisent 50 à 100 milliards de tonnes par an. Elle est le principal constituant de la paroi cellulaire des plantes et du bois (jusqu'à 95% dans les fibres de coton et de 40 à 55% dans le bois).

La cellulose (Figure 1. 1) est un polysaccharide de la série de β -D-glucanes. Son motif répétitif est le cellobiose. Ce dernier est constitué de deux β -D-glucopyranoses (unité anhydroglucose ou AGU) dans leur conformation chaise 4C_1 et liés par une liaison glycosidique $\beta(1\rightarrow4)$ ce qui lui confère une structure linéaire contrairement à celle de l'amidon (les monomères glucoses de l'amidon sont liés par des liaisons $\alpha(1\rightarrow4)$ et $\alpha(1\rightarrow6)$). L'extrémité réductrice (R) du polymère correspond à l'unité AGU dont le carbone anomérique n'est pas lié à une autre unité glucidique. Il existe donc un équilibre entre la forme hémiacétale et la forme aldéhyde réductrice minoritaire. L'unité glucose située à l'autre bout de la chaîne cellulosique est appelée extrémité non-réductrice (NR) car le carbone anomérique est engagé dans une liaison glycosidique $\beta(1\rightarrow4)$. De ce fait, il ne peut pas y avoir d'équilibre entre la forme hémiacétale et la forme aldéhyde [1]. Certaines réactions de dégradation commencent par l'extrémité réductrice.

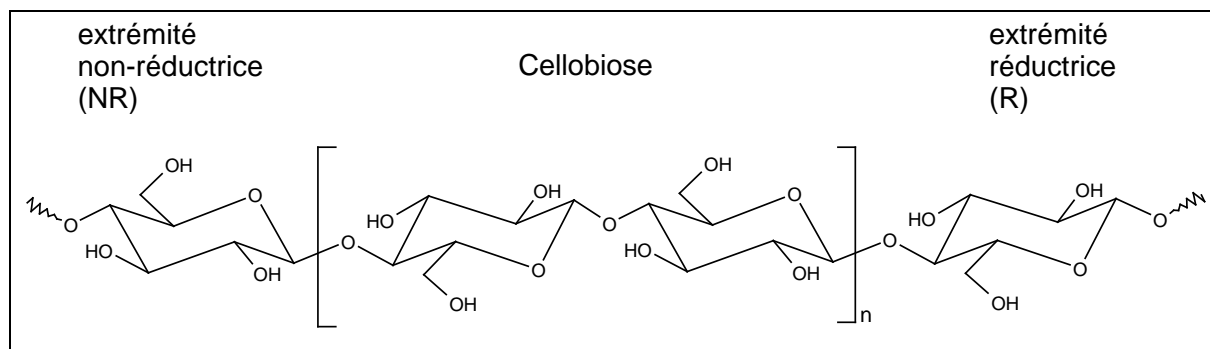


Figure 1. 1 : Représentation de la molécule de cellulose

Le nombre d'unités AGU correspond au degré de polymérisation de la cellulose (DP). Il varie entre 400 et 14000. Le maximum est atteint pour la cellulose native (n'ayant subi aucun traitement). En moyenne, après traitement de purification, les celluloses possèdent un DP de 2500 [2].

Dans le paragraphe suivant, nous allons présenter les caractéristiques physico-chimiques de la cellulose.

1.2 Caractéristiques physico-chimiques de la cellulose

La cellulose possède des régions cristallines et des régions amorphes. Les liaisons hydrogènes étant beaucoup plus nombreuses dans la première. Le taux de cristallinité de la cellulose est de 40 à 50% pour le bois, 60% pour le coton et supérieur à 70% pour certaines algues marines [3]. Dans ce paragraphe nous étudierons la cause de cette cristallinité et ses conséquences sur les propriétés physico-chimiques de la cellulose.

1.2.1 Les liaisons hydrogènes

Les AGU (unités anhydroglucoses) possèdent 3 groupements hydroxyles dont 2 fonctions alcools secondaires (en position 2 et 3) et un alcool primaire (en position 6). Ces groupes hydroxyles, ainsi que les liaisons glycosidiques, se situent en position équatoriale par rapport au plan du cycle (Figure 1. 2).

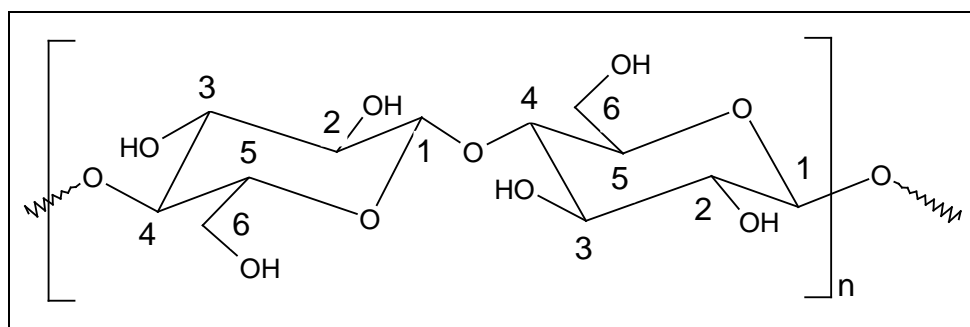


Figure 1. 2 : Numérotation des carbones d'une unité anhydroglucose (AGU)

Cette conformation favorise la formation de liaisons hydrogènes intra et surtout intermoléculaires (Figure 1. 3).

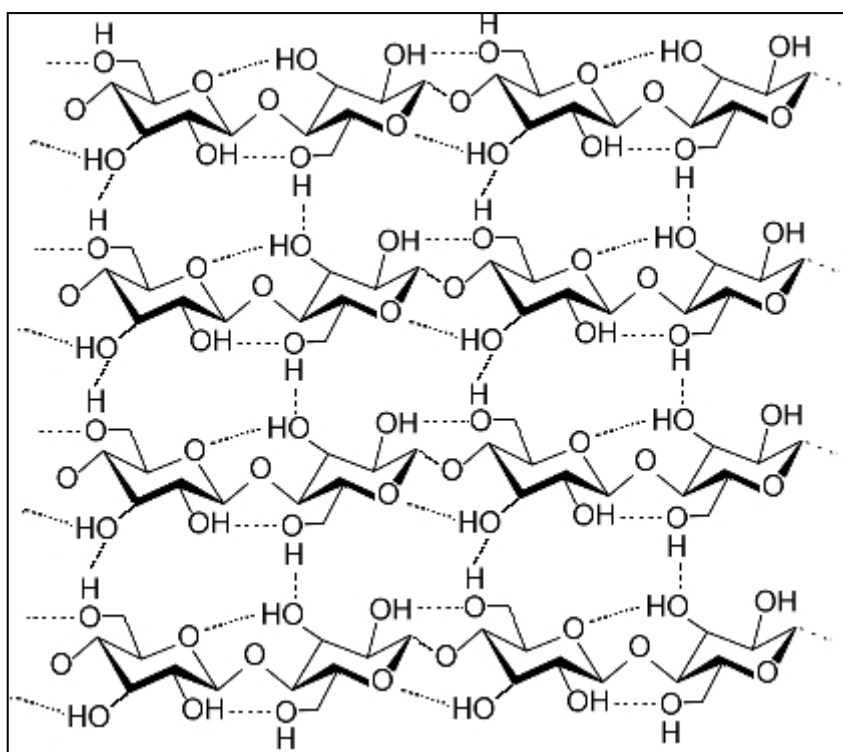


Figure 1. 3 : Liaisons hydrogène intra et intermoléculaires de la cellulose

Ces liaisons hydrogènes ont plusieurs conséquences. Tout d'abord, du fait de leur grand nombre et de leur agencement, elles confèrent aux fibres de cellulose une très grande résistance mécanique. Puis, la cellulose est très difficilement soluble car il est peu aisé de rompre toutes ces interactions. Enfin, elle n'est pas fusible car la température nécessaire à la rupture de ces liaisons hydrogènes est supérieure à celle de la décomposition de la molécule, qui a lieu par rupture du cycle glucopyranosique.

La structure cristalline de la cellulose est très complexe et il existe différentes organisations cristallines appelées I, II, III, IV, ou encore I_{α} , I_{β} , III_I , III_{II} , IV_I et IV_{II} .

Dans son état naturel, la cellulose est en configuration cristalline I. Après de nombreuses études, il a été découvert un dimorphisme de la cellulose I [4, 5]. En réalité, la cellulose I est constituée de deux structures différentes, les celluloses I_{α} et I_{β} . Il aura fallu attendre l'apparition de la RMN du ^{13}C par « cross-polarisation - magic angle spinning » (CP-MAS) pour décrire ces deux états natifs de la cellulose. La cellulose I_{α} est composée d'une phase triclinique à chaîne unique alors que la cellulose I_{β} est composée d'une phase

monoclinique à deux chaînes parallèles [6, 7]. La cellulose I_α est majoritaire dans la cellulose produite par les bactéries et les algues alors que la cellulose I_β est plus commune dans la cellulose produite par les végétaux.

La cellulose I devient cellulose II après traitement à la soude concentrée à 18% (mercerisage). Ce traitement induit un changement dans les liaisons hydrogènes modifiant le polymorphisme de la cellulose. Le mercerisage produit un renforcement mécanique des fibres de cellulose et la cellulose II peut aussi capter une quantité d'eau supérieure.

Les autres formes polymorphiques de la cellulose possèdent deux configurations : une parallèle (III_I et IV_I) et une antiparallèle (III_{II} et IV_{II}) [1]. Le passage d'une polymorphie à une autre n'est pas toujours réversible. Les possibilités et les modes d'obtention sont résumés dans la Figure 1. 4.

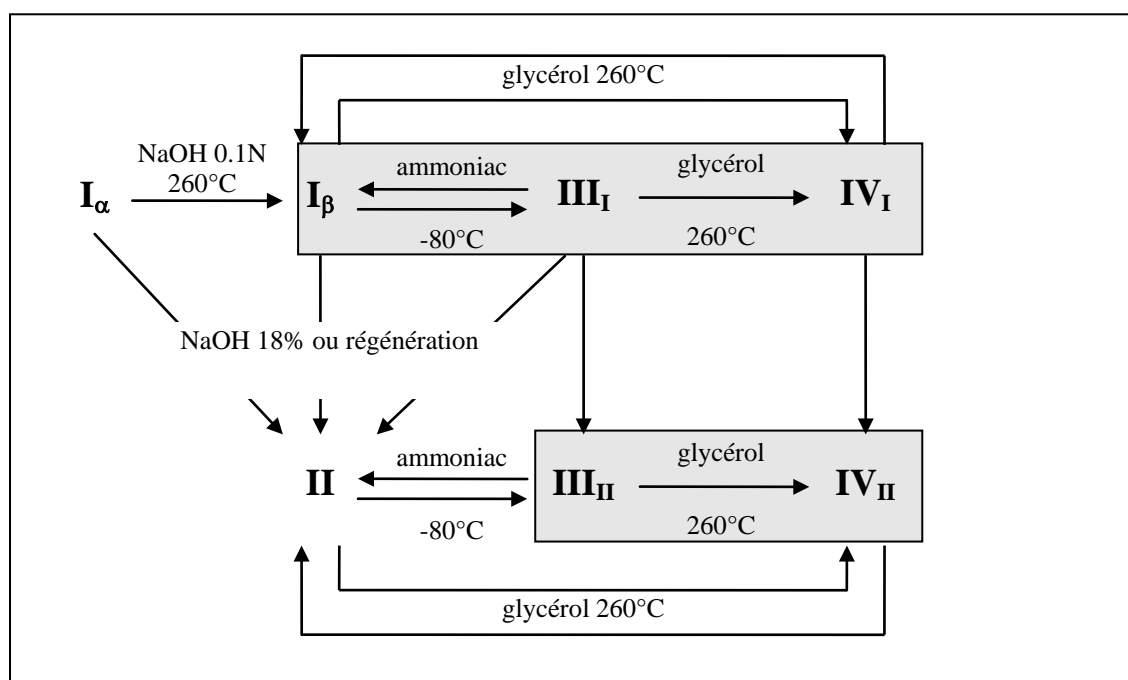


Figure 1. 4 : Polymorphisme de la cellulose

Le taux de cristallinité de la cellulose peut être mesuré par plusieurs méthodes. Les plus courantes sont la spectroscopie infrarouge (rapport des aires de bandes caractéristiques), la diffraction des rayons X (différence de spectres entre la cellulose I et la cellulose II) et la spectroscopie RMN du ^{13}C . Un résumé détaillé des différences entre les allomorphes de la cellulose et de leur caractérisation par toutes les méthodes usuelles a été fait par Pérez en 2005 [1].

Le taux de cristallinité joue un rôle majeur dans la réactivité de la cellulose. En effet, il est lié à l'accessibilité des fonctions hydroxyles aux différents réactifs. Afin d'amener plus facilement les réactifs au cœur de la fibre cellulosique, des traitements de gonflement ou de dissolution de la cellulose sont utilisés. Nous allons les décrire dans les paragraphes suivants.

1.2.2 Le gonflement de la cellulose

Le double caractère de la cellulose (à la fois cristalline et amorphe) induit une pénétration en deux étapes d'un composé au sein de la cellulose. La première étape, la plus aisée, est la pénétration de la zone amorphe de la cellulose. Il provoque un gonflement intercristallin. Lorsque le composé pénètre dans les régions cristallines, il induit un gonflement intracristallin. Tous les composés ne peuvent pas atteindre l'intérieur de la zone cristalline. L'eau par exemple n'entraîne qu'un gonflement intercristallin de la fibre de cellulose [8]. Aussi, la quantité d'eau maximale qui peut être contenue dans les parois d'une cellule de bois (point de saturation) varie entre 0,31 et 0,62 gramme par gramme de matière sèche [9]. Cette quantité varie avec la provenance de la cellulose, son traitement, ou l'histoire des séchages et réhumidifications [9]. Le gonflement intercristallin a aussi été étudié avec des solvants organiques [10, 11]. Comparés à l'eau, des solvants aussi bien protiques qu'aprotiques présentent des pouvoirs gonflants plus importants que l'eau (le formamide, le diméthyl sufoxyde et l'éthanolamine) alors que les alcools gonflent beaucoup moins la cellulose [12, 13].

Certains composés sont capables de passer au travers de la barrière de la cristallinité et engendrent un gonflement dit intracristallin. Bien que pénétrant la cellulose au plus profond de sa structure, ils ne sont pas capables de la dissoudre. Les hydroxydes de sels alcalins (dont la soude utilisée dans le procédé de mercerisage), les amines et l'ammoniac liquide font partie de cette catégorie [14].

Les produits engendrant un gonflement inter et intracristallin de la cellulose sont utilisés pour des réactions en phase hétérogène. Pour mener des réactions en phase homogène, il faut solvater la cellulose. A cette fin, les solvants décrits dans le paragraphe suivant sont utilisés.

1.2.3 Les solvants de la cellulose

Bien que très organisée, la cellulose peut être dissoute dans certains systèmes. Une analyse de la littérature fait apparaître un nombre assez restreint de ces systèmes. Ils peuvent être classés en deux catégories : soit la dissolution de la cellulose se fait sans aucune modification chimique de celle-ci (on dit que les solvants sont non dérivatisants), soit la dissolution est réalisée grâce à une modification du biopolymère (on parle dans ce cas de solvant dérivatisant) [15].

1.2.3.1 Les solvants non dérivatisants

Les solvants non dérivatisants peuvent être séparés en trois catégories :

Les solvants aqueux [16]

Ce sont principalement des solutions de sels inorganiques ou des complexes de métaux de transitions avec des amines ou NH_3 . Les plus connus sont le Cuam (Hydroxyde de cuprammonium) et le Cuen (hydroxyde de cupriethylenediamine). Les deux composés permettent de solubiliser la cellulose jusqu'à des concentrations de 10% si son degré de polymérisation ne dépasse pas 1000. Ils sont aussi utilisés pour la mesure du degré de polymérisation de la cellulose : le degré de polymérisation est directement lié à la viscosité de solution de cellulose dans ces solvants (méthode décrite dans la norme TAPPI T230 pour le Cuen). Il y a deux inconvénients majeurs à l'utilisation des Cuen et Cuam : ils ne sont pas stables à la lumière et ils dégradent la cellulose par oxydation.

Des solutions de soude (NaOH) de concentration comprise entre 6 et 10% en masse permettent la dissolution de la cellulose à faible température. La solubilisation est améliorée en ajoutant de l'urée au système (2 à 4 % en masse) [17].

Des solutions d'acides inorganiques ont aussi été utilisées pour la dissolution de la cellulose mais celles-ci dégradent fortement la cellulose (dépolymérisation de la cellulose).

Les hydrates de sels inorganiques et les liquides ioniques

Des hydrates de sels inorganiques fondus de formules générales $\text{LiX} \bullet \text{H}_2\text{O}$ (avec $\text{X} = \text{I}^-$, NO_3^- , CH_3COO^- ou ClO_4^-) ont permis de dissoudre la cellulose avec un DP jusqu'à 1500 [18-20]. Des solutions de cellulose sont obtenues avec $\text{LiClO}_4 \bullet 3\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{LiSCN} \bullet 2\text{H}_2\text{O}$. Des réactions de carboxyméthylation de la cellulose en phase homogène sont réalisables dans $\text{LiClO}_4 \bullet 3\text{H}_2\text{O}$ à 110°C avec un excès de monochloroacétate.

Les liquides ioniques sont des sels organiques possédant un point de fusion inférieur à 100°C. Cette nouvelle classe de produits permet de dissoudre la cellulose jusqu'à 25% en masse [21]. Ils seront décrits en détail dans la deuxième partie de ce premier chapitre.

Les solvants non-aqueux :

Des systèmes de sels dans des solvants non-aqueux sont très répandus pour dissoudre la cellulose [16]. Le premier exemple est un mélange de 72,1% de thiocyanate d'ammonium, 26,5% d'ammonium et 1,4% d'eau, et il permet de dissoudre jusqu'à 14% de cellulose en masse. Le deuxième exemple est le système LiCl/DMAc (chlorure de lithium dans le *N,N*-diméthylacetamide) est un solvant très utilisé pour la fonctionnalisation de la cellulose. La concentration optimum pour dissoudre la cellulose est 9% de LiCl dans le DMAc. Des solutions jusqu'à 16% en masse peuvent être réalisées avec des celluloses de faibles degrés de polymérisation. Les solutions de cellulose sont très stables mais il faut activer la cellulose pour les obtenir. Le dernier exemple est l'un des plus utilisés industriellement : c'est le *N*-méthylmorpholine-*N*-oxyde (NMMO). Ce système est connu pour la régénération de la cellulose dans le procédé Lyocell [22].

Un dernier système permettant de dissoudre la cellulose est le mélange DMSO/TBAF (*N,N*-diméthylformamide / fluorure de tetrabutylammonium trihydraté). Ce système permet de dissoudre la cellulose possédant un degré de polymérisation de 650 maximum rapidement (en quelques minutes) sans aucun prétraitement. Un autre avantage vient de la possibilité de réaliser des spectres RMN haute résolution de la cellulose dissoute dans ce système (réalisés avec du DMSO deutéré).

1.2.3.2 Les solvants dérivatisants

Tous les solvants traités dans le paragraphe précédent ont montré la dissolution physique de la cellulose sans changement de sa structure chimique. Les solvants suivants entraînent une modification chimique de la cellulose créant des intermédiaires instables solubles. Parmi les exemples relevés dans la littérature nous pouvons citer le système DMF/N₂O₄ (*N,N*-diméthylformamide / tétraoxyde de diazote). Le mélange de la cellulose et de ce système conduit à la formation de trinitrine de cellulose. A partir de ce mélange, des synthèses de sulfate de cellulose peuvent être conduites [23, 24]. Le deuxième système conduisant à la formation d'intermédiaire est le mélange de DMSO / paraformaldehyde. Ce procédé conduit à la formation de methylol cellulose soluble dans des solvants non-aqueux

(l'eau permet d'inverser la réaction et de retrouver la cellulose). Ce système a été utilisé pour la formation d'esters à partir d'anhydrides [25].

La transformation de la cellulose en xanthate de cellulose (Figure 1. 5) permet sa dissolution dans des solutions de soude. Ce procédé est connu sous le nom de procédé « Viscose ». La cellulose est gonflée dans une solution de soude et ensuite mélangée à du disulfure de carbone (CS_2) pour former du xanthate de cellulose.

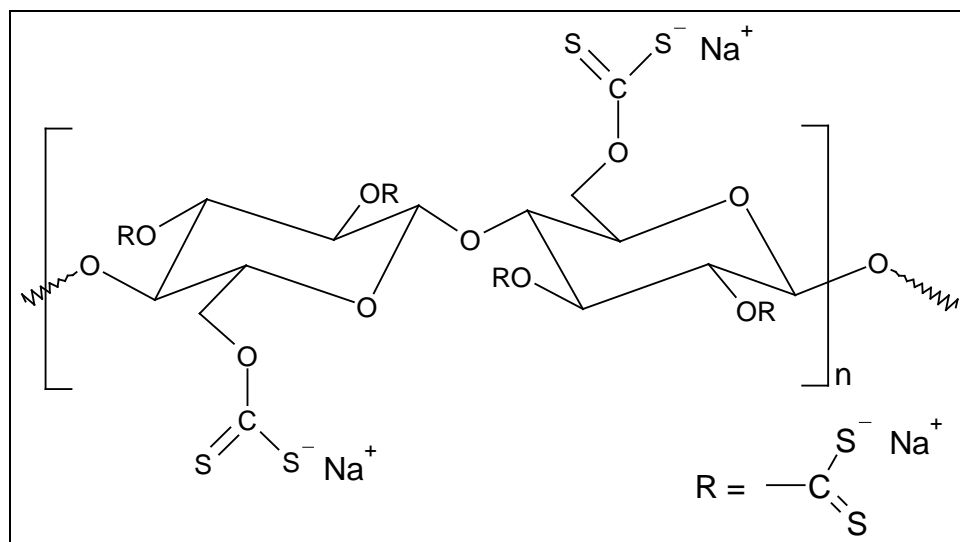


Figure 1. 5 : Xanthate de cellulose

L'extrusion de la viscose (nom donné à la solution de xanthate de cellulose) dans un bain d'acide permet d'obtenir une fibre textile appelé rayonne ou soie artificielle.

Ce procédé est très toxique à cause de l'utilisation du disulfure de carbone. De nombreuses recherches sont en cours pour substituer ce composé par le CO_2 supercritique.

1.3 La fonctionnalisation de la cellulose

Les dérivés de la cellulose jouent un rôle capital dans bon nombre de domaines industriels (textiles, peintures, vernis ...) ainsi que dans la recherche, notamment en chimie organique (phases stationnaires chirales pour chromatographie, bases de Schiff ...). Les deux voies les plus répandues pour fonctionnaliser la cellulose sont l'éthérisation et l'estérification (Figure 1. 6 et Figure 1. 7).

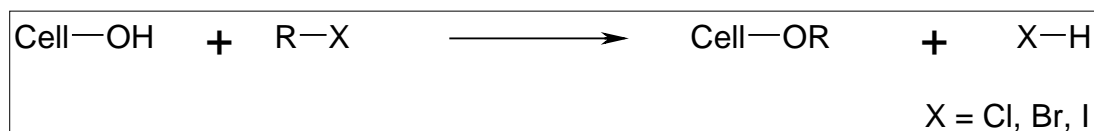


Figure 1. 6 : Réaction générale d'éthérification de la cellulose

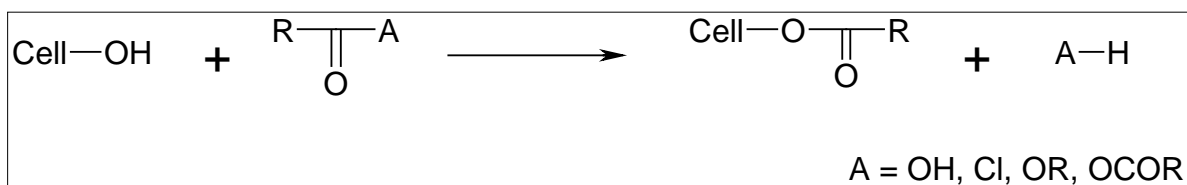


Figure 1. 7 : Réaction générale d'estérification de la cellulose

1.3.1 Ethérification de la cellulose

Parmi les systèmes décrits précédemment, certains peuvent être utilisés pour l'éthérification de la cellulose. Par exemple, le NMNO est un solvant utilisé pour l'hydroxyméthylation, la mercaptoalxylation, la cyanoéthylation et la carboxyméthylation de la cellulose. [26, 27]. Le système LiCl/DMAc permet de réaliser l'éthérification de la cellulose mais il requiert l'utilisation d'un grand excès de réactifs et d'un long temps de réaction (réaction de 48h pour obtenir des DS* d'environ 1,13 pour le carboxyméthylation [22]). Parmi tous les éthers de cellulose pouvant être obtenus, le carboxyméthylcellulose (CMC, Figure 1. 8) est le composé le plus étudié et industriellement exploité (production mondiale de 300000 tonnes par an [22]).

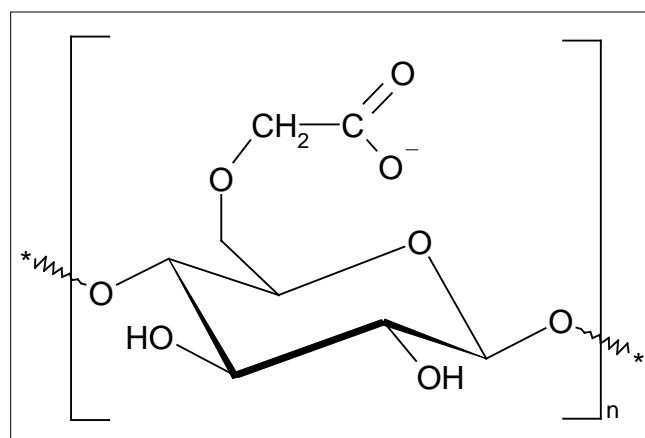


Figure 1. 8 : Exemple de carboxyméthylcellulose

*DS = degré de substitution = nombre moyen de groupement hydroxyle substitué par AGU. Le DS est compris entre 0 et 3.

Industriellement, la cellulose est suspendue dans un mélange isopropanol / eau (ou éthanol / acétone), activée par de la soude en solution aqueuse. La conversion en carboxyméthylcellulose se fait grâce à l'acide monochloroacétique ou à son sel de sodium [28, 29]. Le carboxyméthylcellulose est très employé dans l'industrie alimentaire comme agent texturant (E466) et dans l'industrie cosmétique comme épaississant.

Commercialement, d'autres éthers de cellulose sont disponibles : méthylcellulose (le seul soluble dans l'eau), hydroxypropylméthylcellulose, éthylcellulose, benzylcellulose...

1.3.2 Estérification de la cellulose

La cellulose peut être estérifiée par des agents organiques ou inorganiques. Les esters respectivement formés possèdent des propriétés différentes. Ces deux cas vont être étudiés dans les deux paragraphes suivants.

1.3.2.1 Obtention des esters de cellulose inorganiques

Les esters de cellulose inorganiques sont obtenus par action d'un acide inorganique sur la cellulose. La réaction a alors lieu entre l'ion oxonium et les groupements hydroxyles de la cellulose. Cependant, les acides ont tendance aussi à détériorer la cellulose. Industriellement, le nitrate de cellulose a été largement exploité. Il est le résultat de la réaction de l'acide nitrique sur la cellulose en présence d'acide sulfurique et d'eau (Figure 1. 9).

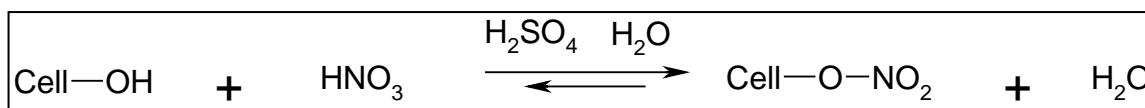


Figure 1. 9 : Nitration de la cellulose

La réaction n'est pas quantitative. L'équilibre peut néanmoins être déplacé en contrôlant la quantité d'eau dans le système [30].

Les esters de cellulose inorganiques sont importants historiquement. En effet, le nitrate de cellulose a donné naissance au premier plastique sous le nom de celluloïd. Il est aussi connu en tant qu'explosif sous le nom de nitrocellulose (remplaçant de la poudre noire), entre dans la composition des vernis, et est utilisé par les illusionnistes pour distraire des effets pyrotechniques (papier flash).

1.3.2.2 Obtention des esters de cellulose organiques

Les esters de cellulose organiques sont largement plus exploités industriellement que les esters inorganiques. En revanche, la production se limite aux esters à courte chaîne (de C₂ à C₄). L'acétate de cellulose est l'ester le plus largement produit dans le monde. Il est présent dans les filtres à cigarette (600 millions de tonnes en 2003), les textiles, les plastiques... [31]. Il était utilisé dans les briques LEGO[®] jusqu'à 1963. Sa facilité d'obtention est en grande partie responsable de sa forte industrialisation. Des conditions de réaction douces permettent d'obtenir l'acétate de cellulose à partir de l'anhydride acétique sous catalyse acide. L'augmentation de la longueur de la chaîne aliphatique diminue le rendement de la réaction.

Afin de présenter l'état de l'art dans la formation d'autres esters de cellulose, nous allons aborder ce sujet suivant les différents systèmes solvatants de la cellulose.

1.3.2.2.1 Estérification dans des solvants non-dérivatisants

La fonctionnalisation de la cellulose dans le LiCl / DMAc a été étudiée par de nombreuses équipes. Du fait de la formation d'agrégats de cellulose à partir de concentrations supérieures à 10% en masse [32], des solutions contenant uniquement 2 à 3 % de cellulose en masse dans le LiCl / DMAc sont généralement utilisées. Cela permet de s'assurer de travailler dans des conditions homogènes favorisant la reproductibilité des degrés de substitution, la régiosélectivité, une homogénéité de la dispersion le long de la chaîne polymérique des substituants greffés, une plus faible dégradation de la cellulose et une plus forte réactivité de la cellulose notamment pour la synthèse d'ester à chaînes grasses [33].

La modification de la cellulose par l'action des chlorures et des anhydrides d'acide carboxyliques a été l'une des premières voies de synthèse d'esters cellulosiques dans des conditions homogènes [34-36]. Dans la plupart des cas d'utilisation de chlorure d'acide, une base est utilisée pour activer le groupement acyle à greffer et capter la molécule d'acide chlorhydrique formée durant la réaction pour préserver la cellulose d'une hydrolyse acide (Figure 1. 10)

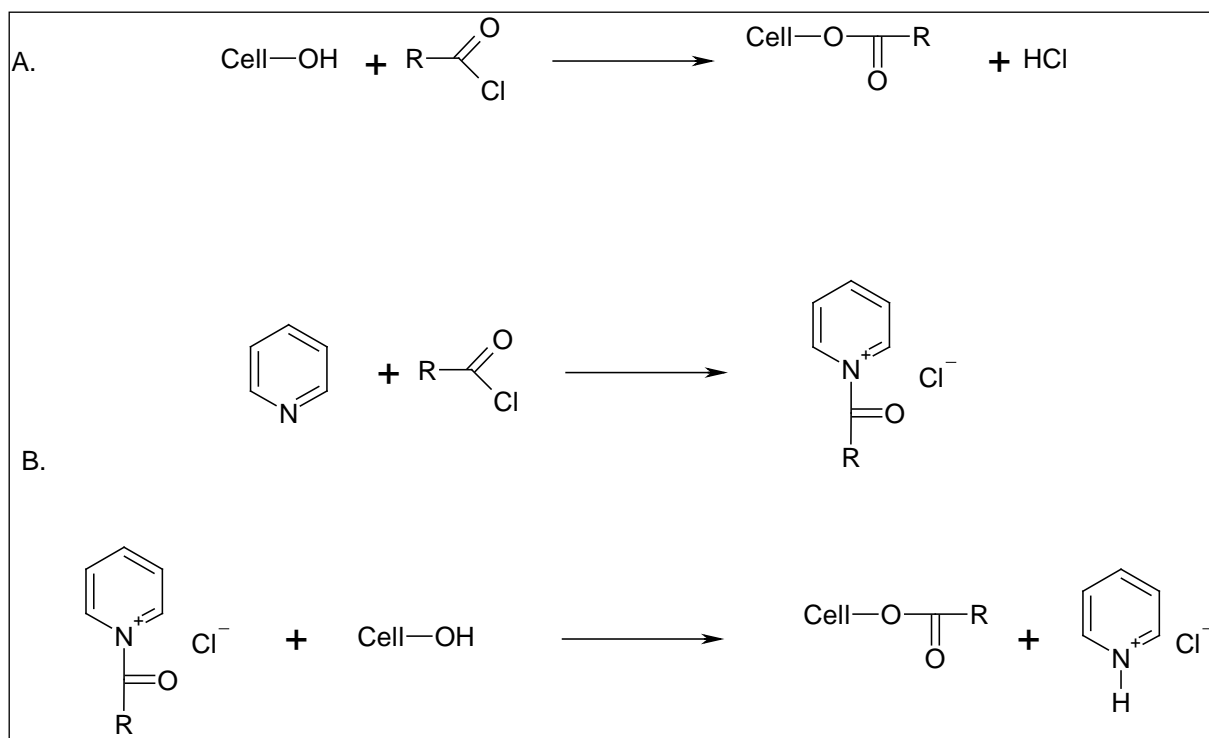


Figure 1. 10 : Réaction d'estérification de la cellulose par un chlorure d'acide carboxylique (A) et action de la pyridine comme intermédiaire réactionnel (B)

Les bases les plus fréquemment utilisées sont la pyridine, la 4-*N,N*-diméthylaminopyridine, la triéthylamine et la *N,N*-diméthylaniline. Lors de la réaction, l'ion ammonium formé est acide et cause des dégradations de la cellulose. L'utilisation de la triéthylamine et la *N,N*-diméthylaniline (base beaucoup plus puissante que la pyridine) réduit la dégradation de la cellulose par la formation d'un ion moins acide [37]. La *N,N*-diméthylaniline peut aussi être précipitée et recyclée [38].

La réaction de la cellulose avec le chlorure d'acétyle en présence de pyridine conduit à la formation d'acétate de cellulose avec des valeurs de DS de 1,6 (tous les groupements hydroxyles primaires ont été substitués). L'utilisation de chlorure d'acide est aussi très efficace quand les groupements à greffer possèdent des motifs aromatiques. Terbojevich et al [39] ont synthétisé de la 4-phénylbenzoate de cellulose avec des DS de 2,4 en milieu homogène. Selon la même procédure, plusieurs autres dérivés cellulosiques aromatiques (phénylacétate, 4-méthoxyphénylacétate et *p*-toloylacétate de cellulose) peuvent être obtenus avec des DS compris entre 1,8 et 1,9 [40, 41]. Des composés actifs ont aussi été greffés sur la cellulose par le biais de chlorure d'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique et 2,2-dichloropropionique [35].

Le greffage de chaînes grasses dans le LiCl / DMAc peut aussi être réalisé. En plus de la formation de triesters gras de cellulose par l'action de chlorures d'acides gras [42], il est possible d'obtenir des triesters mixtes par action d'acides gras et d'anhydrides gras en présence de HClO_4 [43].

L'estérification de la cellulose par des anhydrides d'acides peut être réalisée sans utilisation de bases fortes en milieu homogène. Ainsi, la formation d'acétates, de propionates, de butyrates et de leur mélange est possible en faisant réagir la cellulose dissoute et des anhydrides d'acides à 110°C pendant 4 heures. La fonctionnalisation de la cellulose se fait sans dégradation du polymère et préférentiellement sur la position 6 (alcool primaire) [44, 45].

Une voie de synthèse d'esters de cellulose fait intervenir des dicétènes (dimère de cétènes). Ces composés sont utilisés seuls (pour obtenir de l'acétoactétate de cellulose) ou en mélange avec des anhydrides d'acide (acétoacétate / ester de cellulose) dans le système LiCl / DMAc [46].

Le système LiCl / DMAc n'est pas le seul solvant pour la cellulose à avoir été utilisé pour la fonctionnalisation de la cellulose. Le système DMSO / TBAF a été étudié pour la formation d'acétate de cellulose. Malgré sa forte teneur en eau, le système a permis la synthèse d'acétate de cellulose avec un DS de 0,83 en utilisant un chlorure d'acide. Pour palier au problème de l'eau, la transestérification par un ester d'acide carboxylique (alcanoate de vinyle) a été étudiée. Avec un très fort excès de réactifs (10 fois plus), des DS de 2,72 ont été obtenus pour de l'acétate de cellulose à 40°C pendant 70 heures. Des esters gras de cellulose (laurate de cellulose) avec un DS de 2,60 ont été obtenus dans les mêmes conditions [47, 48].

L'estérification de la cellulose dans les liquides ioniques est une nouvelle voie de synthèse. Ce système particulier sera traité dans la deuxième partie de ce premier chapitre.

Bien que très réactifs, les chlorures et les anhydrides d'acides possèdent des inconvénients majeurs : le chlorure d'acide libère une molécule d'acide chlorhydrique lors de la réaction d'estérification. Cela peut entraîner une très forte dégradation de la cellulose et de l'ester formé. L'ajout de base arrive à corriger ce problème mais le chlorure devient insoluble lorsque la base la plus efficace (le triéthylamine) est utilisée. D'autre part, l'anhydride d'acide est peu efficace par nature car une seule moitié de la molécule est greffée lors de l'estérification. L'utilisation d'acide carboxylique devient alors logique. Néanmoins, la réactivité de ce composé est faible en comparaison des deux autres. Il faut alors activer les acides carboxyliques lors de la réaction pour obtenir des rendements significatifs.

Le premier activateur d'acide carboxylique est le chlorure d'acide *p*-toluènesulfonique. Le mécanisme de cette activation est le suivant (Figure 1. 11) :

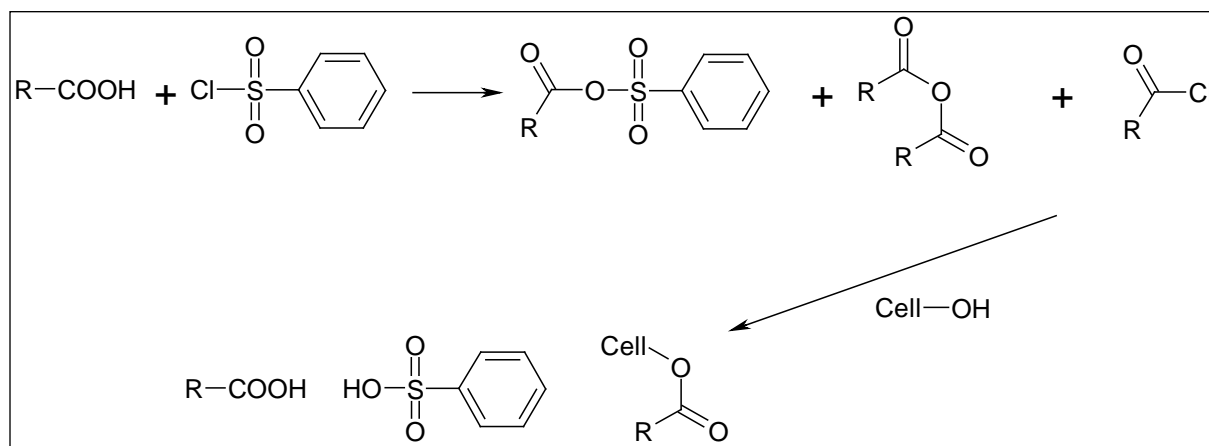


Figure 1. 11 : Activation d'un acide carboxylique par le chlorure d'acide *p*-toluènesulfonique

Ce procédé a été utilisé en phase homogène (LiCl / DMAc) pour la formation d'esters gras de cellulose (chaîne grasse de 12 à 20 carbones). Des DS de 2,8 à 2,9 ont été obtenus [49]. L'insertion de composés fluorés a été réalisée par ce procédé dans le but d'augmenter l'hydrophobicité de la cellulose. Des chaînes à 3 ou 5 atomes de carbone (tri et octa fluorés) ont été greffées jusqu'à des DS de 1,0 [50]. Un dernier exemple d'utilisation du chlorure d'acide *p*-toluènesulfonique est la formation d'esters cellulosiques contenant des groupements oxocarboniques avec des DS compris entre 0,4 et 3. Ces esters sont solubles dans l'eau à partir de 0,4 de DS, soluble dans l'acétone et l'éthanol et stables jusqu'à 325°C [51].

Un deuxième activateur d'acide carboxylique est le système *N,N*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) / 4-pyrrolidinopyridine (PP). L'activation de l'acide se fait suivant le schéma suivant (Figure 1. 12) :

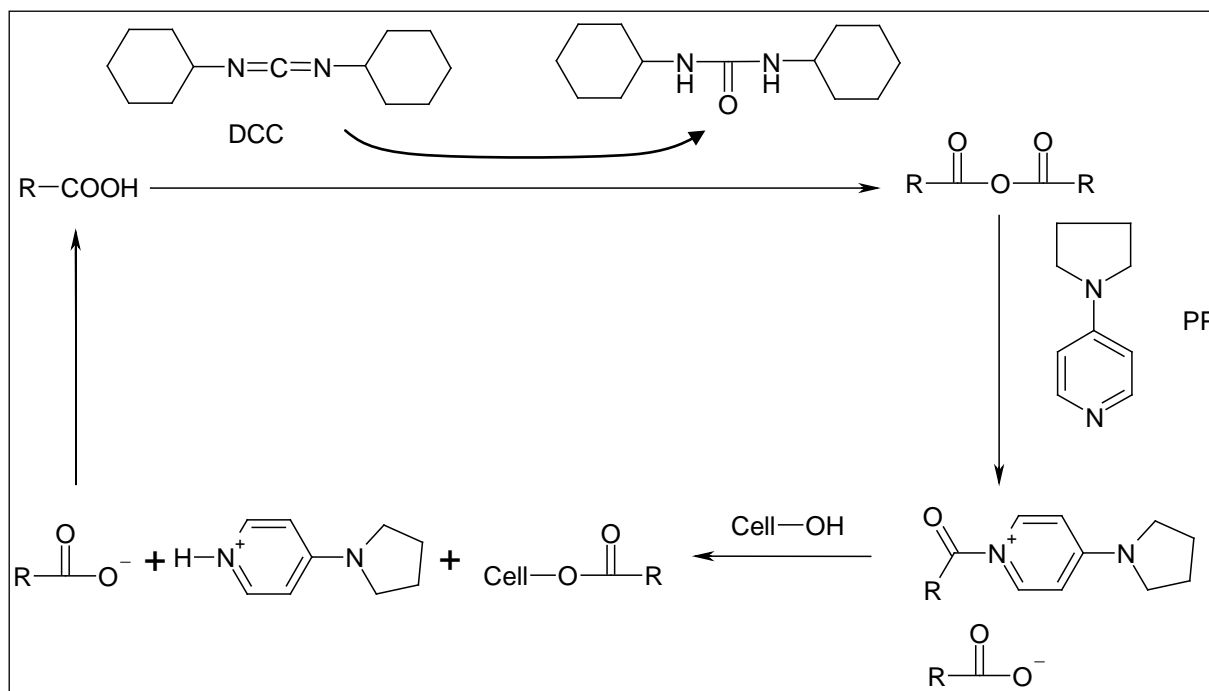


Figure 1. 12 : Activation des acides carboxyliques par le système DCC / PP [52].

Les avantages de ce procédé sont une très grande réactivité de l'intermédiaire formé et la formation d'un milieu totalement homogène dans le LiCl / DMAc. De plus, l'utilisation de ce procédé avec des anhydrides d'acide permet de faire réagir les deux moitiés de l'anhydride. L'un des inconvénients est la très forte toxicité du DCC bien qu'il puisse être totalement recyclé. Ce procédé a été utilisé pour la formation d'ester gras de cellulose et a permis l'obtention de composés trisubstitués [53-55].

1.3.2.2.2 Estérification dans des solvants dérivatisants

L'estérification de la cellulose dans le système DMSO / PF a été réalisée en phase homogène en utilisant des anhydrides d'acides carboxyliques (acétate, butyrate et aussi des composés aromatiques) et de la pyridine à basse température conduisant à des DS compris entre 0,2 et 2,5 [56-59]. L'utilisation de chlorure d'acide dans le système DMSO / PF ne conduit pas à des substitutions importantes. En revanche, la transestérification de la cellulose avec les diacétates d'éthylène et de méthylène en présence d'acétate de sodium à 90°C permet une fonctionnalisation totale [60].

L'estérification peut aussi être réalisée dans le système DMF / N₂O₄ en utilisant des chlorures d'acide carboxylique (caprionyle, caproyle, lauryle, palmitoyle et stéaryle) et des

anhydrides d'acide carboxylique. La réaction est une transestérification du nitrite de cellulose formé lors du processus de dissolution. Elle conduit à des DS pouvant atteindre 2 [61].

1.3.2.2.3 Estérification en milieu hétérogène

L'estérification de la cellulose en milieu hétérogène passe par l'utilisation de systèmes dispersants et des agents de gonflement de la cellulose. Par exemple, la pyridine et le DMF sont des milieux utilisés. En principe tous les systèmes d'estérification précédemment décrits peuvent se faire en milieu hétérogène. Les rendements obtenus sont toutefois plus faibles. A titre d'exemple, afin d'augmenter la réactivité de la réaction, des catalyseurs à base de titane IV sont utilisés pour former des esters gras de cellulose dans une suspension de DMAc [52]. Des DS compris entre 0,2 et 2,44 ont été obtenus en utilisant un catalyseur à l'isopropoxyde de titane IV et des anhydrides mixtes (acétique / hexanoïque, nonanoïque, palmitique et laurique) pour des températures comprises entre 140 et 160°C pendant 6 à 13 heures de réaction.

Le chlorure d'acide *p*-toluènesulfonique est utilisé pour la formation d'acétate de cellulose dans la pyridine. Des DS de 3 sont obtenus dans des conditions douces et avec des temps de réaction courts. [62].

L'estérification de la cellulose peut aussi être réalisée sans catalyseur avec des chlorures d'acide carboxylique et sous vide pour enlever l'acide chlorhydrique formé [63].

1.3.3 Les applications

La substitution des groupements hydroxyles par des fonctions esters possédant des chaînes aliphatiques plus ou moins longues permet de conférer à la cellulose de nombreuses nouvelles propriétés telles que la thermoplasticité, un caractère hydrophobe, la résistance bactérienne, la stabilité dimensionnelle, la solubilité et l'inflammabilité. La biodégradabilité quant à elle diminue mais seulement dans le temps (les matériaux sont toujours biodégradables mais mettent plus de temps à réintégrer le cycle du carbone).

Grâce à leur plus grande disponibilité industrielle, les esters de cellulose à courtes chaînes aliphatiques (moins de 6 carbones) possèdent de nombreuses applications en relation avec les nouvelles caractéristiques citées ci-dessus. Les esters à plus longues chaînes n'ayant pas encore atteint le stade de fabrication industrielle, leurs applications ne sont pas encore nombreuses. Néanmoins, ils possèdent des caractéristiques plus accentuées que les esters à courtes chaînes et pourraient donc être utilisés à des mêmes fins parfois même de façon plus

efficace. Nous pouvons citer les applications dans les fibres (textiles ou filtres à cigarettes), les films (ancien support photographique et magnétique, emballage) et les matériaux thermoplastiques (moulage...).

Après avoir décrit la cellulose, sa fonctionnalisation et les applications des dérivés cellulosiques, nous allons maintenant décrire les deux milieux utilisés dans cette thèse pour réaliser la modification chimique de la cellulose : les liquides ioniques et le CO₂ supercritique.

2 Les liquides ioniques

Un liquide ionique est un liquide constitué uniquement d'ions. Nous allons voir dans les paragraphes suivants la définition des liquides ioniques, leurs champs d'application et les interactions des liquides ioniques avec la cellulose.

2.1 Présentation

Bien que similaires par leur composition (un assemblage d'ions), les sels fondus et les liquides ioniques sont très différents. Les premiers possèdent une haute température de fusion, une grande viscosité, un caractère corrosif fort alors que les liquides ioniques sont liquides à des températures inférieures à 100°C et possèdent une faible viscosité. Les liquides ioniques sont considérés comme des substituts aux solvants organiques car leur tension de vapeur est extrêmement faible. Dès lors, la génération de COV est pratiquement éliminée (ils ne sont pas distillables). Ils possèdent d'autres caractéristiques physico-chimiques intéressantes comme une très grande stabilité chimique et thermique, une forte conductivité, un grand potentiel électrochimique et des propriétés catalytiques. De plus la plupart sont ininflammables.

Les liquides ioniques ont été découverts en 1934 par Paul Walden [64] mais c'est dans les années 50 que les groupes de recherches commencent à entrevoir le potentiel des liquides ioniques. Hurley et al [65] ont utilisé des liquides ioniques (halogénure d'alkyl piridinium) comme solvant pour l'électrodéposition de métaux. Mais c'est à partir des années 80 – 90 avec l'apparition des composés à base de cycles imidazole que les liquides ioniques ont été intensivement étudiés [66, 67].

Un liquide ionique est généralement composé d'un anion inorganique et d'un cation organique contenant des atomes d'azote ou de phosphore. Leurs propriétés physico-chimiques peuvent être affinées en fonction de la nature du cation et de l'anion. Par exemple, la température de fusion d'un liquide ionique possédant le cation éthylméthylimidazolium peut passer de -14°C à 87°C en changeant l'anion[68].

Les liquides ioniques les plus utilisés sont composés de cations alkylammonium, alkylphosphonium, *N,N'*-dialkylimidazolium et *N*-alkylpyridinium (Figure 1. 13). Les chaînes alkyles possèdent généralement moins de 10 atomes de carbone.

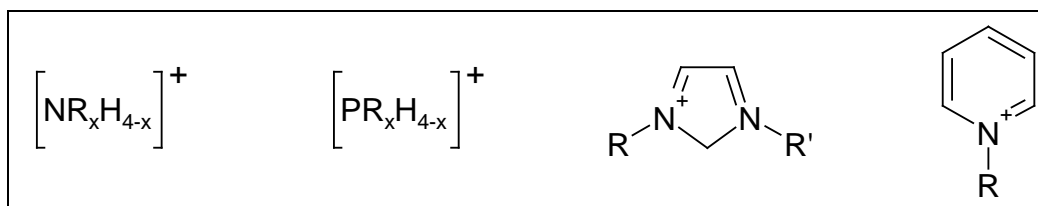


Figure 1. 13 : Quatre types de cations des liquides ioniques

Les anions les plus utilisés sont, d'une part, le chlorure, le bromure et le trifluoroacétate, donnant des liquides ioniques hydrophiles. D'autre part, l'hexafluorophosphate, le tétrafluoroborate et le bis(triflyl)amidure donnent des liquides ioniques hydrophobes.

2.2 Les liquides ioniques en synthèse organique

La grande polyvalence des liquides ioniques a permis d'élaborer des applications pour ces composés allant du solvant pour réaction à l'utilisation en tant qu'électrolyte [69]. D'autres applications peuvent être citées comme, par exemple, l'utilisation de ces liquides dans les bioprocédés [70], l'extraction liquide-liquide [71] et le transfert de chaleur [72]. Pour ce qui concerne notre sujet d'étude, nous nous limiterons à la présentation des applications des liquides ioniques en tant que solvants pour les synthèses organiques.

Voici les caractéristiques qui font des liquides ioniques des solvants intéressants pour ce type d'applications([73]) :

- Ce sont des bons solvants à la fois pour les molécules organiques et inorganiques. Ils permettent donc de rassembler dans une même phase des composés immiscibles entre eux.
- Les ions composants les liquides ioniques possèdent des propriétés de coordination faible, ce qui permet d'obtenir des solvants polaires mais non coordinants.
- Leur non-miscibilité dans certains solvants permet de réaliser des procédés diphasiques non aqueux. Il est alors possible de substituer l'eau comme solvant polaire. Si les liquides ioniques sont insolubles dans l'eau, des procédés diphasiques eau-liquide ioniques sont concevables.

- La non-volatilité des liquides ioniques permet de concevoir des procédés sous vide poussé sans risque d'évaporation du solvant.

Dans la littérature, les liquides ioniques sont aussi présentés comme des catalyseurs pour des réactions en chimie organique. Dans le paragraphe suivant, nous allons illustrer ces propos par des exemples de réactions chimiques tirés de la littérature utilisant les liquides ioniques en tant que solvant et/ou catalyseur.

La propriété de certains liquides ioniques à dissoudre des composés organométalliques permet l'élaboration de réactions chimiques dans des milieux polaires et faiblement coordinants. En ce sens, l'hydrogénation de doubles liaisons C=C catalysée par des métaux de transition peut être réalisée dans des liquides ioniques. De plus, la forte solubilité de l'hydrogène dans les liquides ioniques est un avantage supplémentaire. En 1995, Chauvin et al [74] ont reporté la réalisation de l'hydrogénation du 1-pentène dans l'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMIM PF₆) en présence d'un catalyseur à base de rhodium. Le rendement de la réaction dans le liquide ionique est cinq fois plus élevé que celui obtenu dans le solvant conventionnellement utilisé pour cette réaction (l'acétone). La même équipe a reporté la réaction d'hydrogénation sélective du 1,3-cyclohexadiène en cyclohexène dans le BMIM SbF₆ à l'aide d'un catalyseur à base de rhodium (Figure 1. 14).

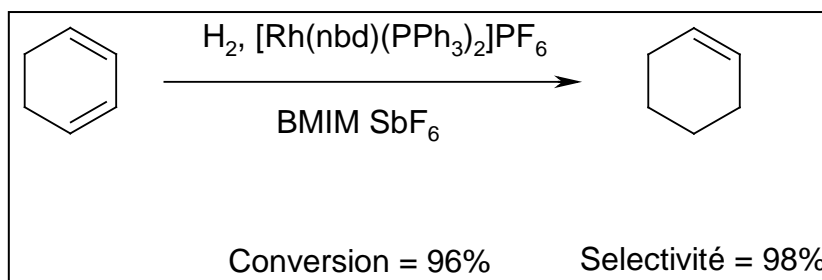


Figure 1. 14 : Hydrogénation du 1,3-cyclohexadiène

L'utilisation des liquides ioniques pour les réactions d'hydrogénation peut être combinée avec celle du CO₂ supercritique (CO₂ SC) [75, 76]. L'hydrogénation d'oléfines dans le système BMIM PF₆ – CO₂ SC a été décrite et le milieu liquide ionique contenant le catalyseur peut être réutilisé jusqu'à 4 fois [75]. Les hydrogénations asymétriques de l'acide tiglique (Figure 1.19 A) et d'un précurseur de l'ibuprofène (Figure 1. 15) ont été réalisées dans le même système en utilisant un catalyseur au ruthénium. Dans les deux cas, l'utilisation du CO₂ SC permet la séparation du produit final après réaction.

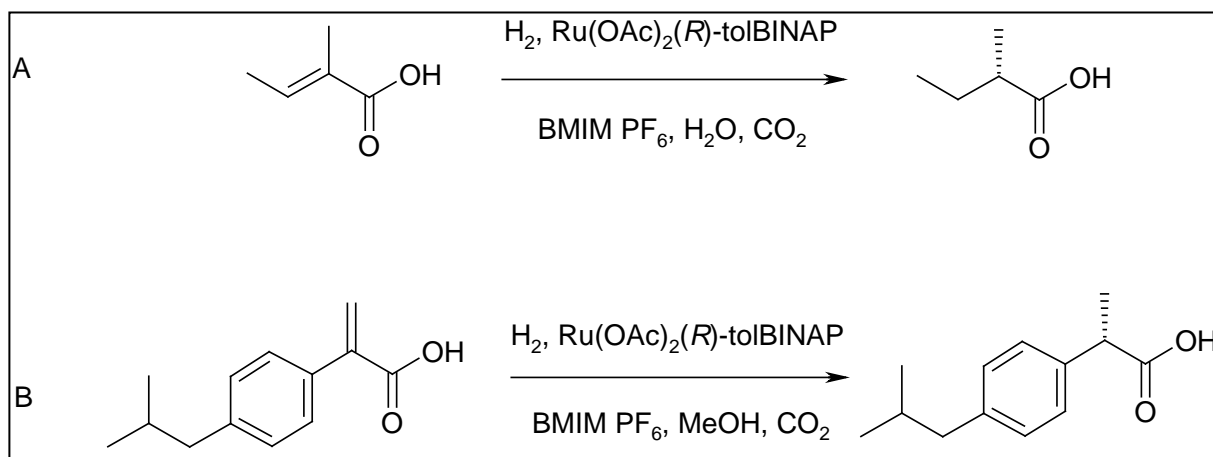


Figure 1. 15 : Réactions d'hydrogénation asymétrique dans un système liquide ioniques - CO₂ SC

L'*hydroformylation* d'alcène pour former des aldéhydes et des cétones a été l'une des premières applications des liquides ioniques en synthèse organique. C'est en 1972 que Parshall a réalisé l'hydroformylation de l'éthène dans le trichlorostannate de tétraéthylammonium (fusible à 78°C) avec l'aide d'un catalyseur au platine [77]. Plus récemment [68], une équipe allemande a rapporté l'hydroformylation du 1-octène dans le BMIM SnCl₃ (liquide à température ambiante) catalysée par un complexe au platine (Figure 1. 16).

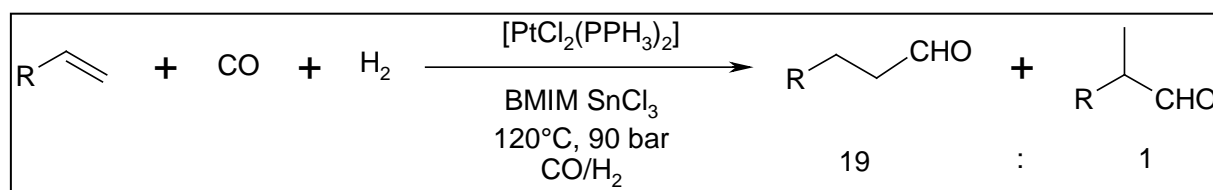


Figure 1. 16 : Hydroformylation du 1-octène (R=C₆H₁₃)

Tout comme pour l'hydrogénation, l'utilisation de liquides ioniques favorise la réaction d'hydroformylation. Par exemple, l'activité d'un catalyseur à base de rhodium utilisé pour l'hydroformylation du 1-pentène dans le BMIM PF₆ est plus élevée que dans le cas de l'utilisation du toluène en tant que solvant (augmentation de 10% de la fréquence de turnover) [74]. De même, l'utilisation du BMIM PF₆ et d'un catalyseur au ruthénium pour l'hydroformylation du 1-octène augmente la régiosélectivité de la réaction [78].

Dans le cas de l'hydroformylation, le système CO₂ SC – liquide ionique (BMIM PF₆) a été utilisé pour réaliser un processus continu de conversion de 1-octène par un catalyseur à base de rhodium en milieu hétérogène [79]. La réaction a été menée sur plus de 20 heures à débit

fixe et a permis d'obtenir une sélectivité de 3,8 en perdant uniquement 1 ppm de catalyseur dans la phase organique.

Les travaux sur la réaction de Heck en milieu liquide ionique conduisent à la même conclusion que l'hydroformylation et l'hydrogénation : la sélectivité et le rendement de la réaction sont améliorés en présence de liquide ionique. La réaction de Heck est une condensation entre un alcène et un composé halogéné en présence d'un catalyseur au palladium. En 1996 [80], les premiers résultats montrent une grande efficacité des liquides ioniques pour la synthèse de butyl-*trans*-cinnamates à partir de bromo-benzène et de butyl-acrylate. Ces réactions ont été menées dans des bromures de tetraalkylammonium ou tetraalkylphosphonium (Figure 1. 17).

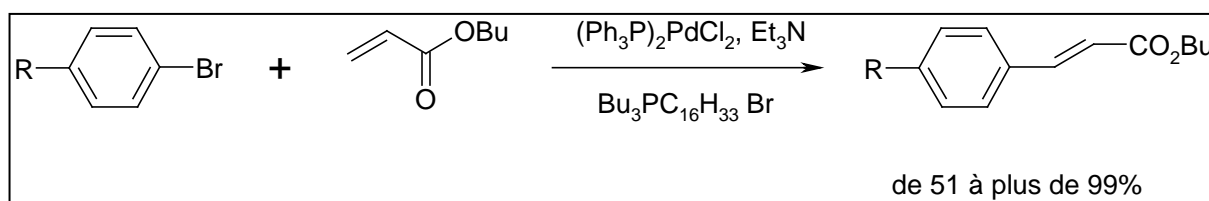


Figure 1. 17 : Exemple de réaction de Heck (R = H, OMe, NO₂)

Plus récemment, l'utilisation du bromure de tétrabutylammonium en tant que solvant pour la réaction entre le bromobenzène et le styrène catalysée par un catalyseur au palladium multiplie le rendement par 5 par rapport à l'utilisation du diméthylformamide (DMF) dans les mêmes conditions (de 20% dans le DMF à plus de 99% pour le liquide ionique) [81]. D'autres exemples sont donnés dans la littérature concernant l'utilisation de liquides ioniques à base de cations imidazoliums en tant que solvant pour la réaction de Heck et dans tous les cas, la réaction est favorisée par rapport aux solvants organiques classiques [82-84].

La réaction de Diels-Alder est une réaction de cycloaddition mettant en jeu un diène et un diénophile. Cette réaction a été réalisée en milieu liquide ionique pour la première fois en 1989 (Figure 1. 18) [85]. Après plusieurs études, il a été remarqué que les liquides ioniques sont une solution pour éviter l'utilisation du système LiClO₄-EtO₂ (milieu favorisant la réaction de Diels-Alder mais explosif) [86].

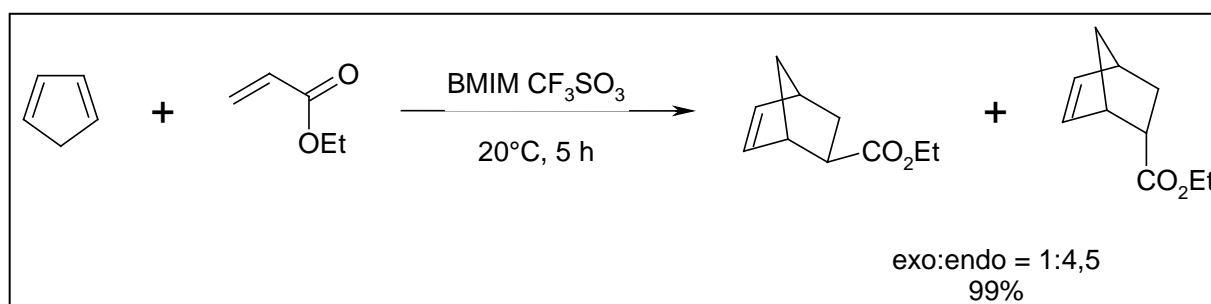


Figure 1. 18 : Réaction de Diels-Alder en milieu liquide ionique

Les *réactions de Friedel-Craft* (alkylation et acylation de composés aromatiques) ont été menées dans des liquides ioniques. La conclusion de ces études est que les liquides ioniques permettent d'obtenir les mêmes résultats que les meilleurs solvants conventionnels. L'utilisation de liquides ioniques à base de chloroaluminate est préférée (Figure 1. 19) [87].

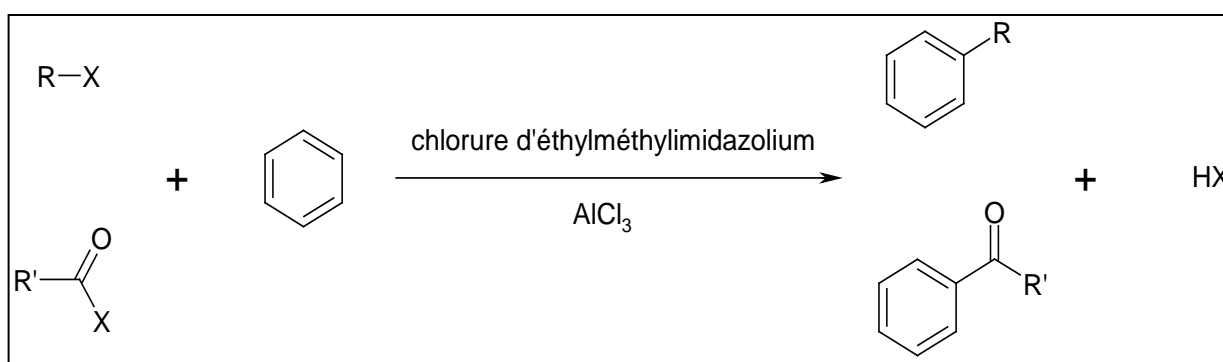


Figure 1. 19 : Réactions de Friedel-Craft dans un milieu liquide ionique (R, R' =éthyl, méthyl, propyl, cyclohexyl, benzyl)

L'*estérification* dans les liquides ioniques a été largement étudiée et cela pour plusieurs raisons :

- La très faible tension de vapeur des liquides ioniques permet de mener des réactions sous vide sans distiller le solvant. Il est alors possible de soutirer du milieu réactionnel les produits ou sous-produits de la réaction (l'eau par exemple) afin de déplacer l'équilibre de la réaction,
- Les liquides ioniques ont la particularité de pouvoir être à la fois polaires et hydrophobes. Ainsi ils peuvent dissoudre des composés polaires tant en étant un solvant déshydratant [88],

- Certains liquides ioniques sont des acides de Bronsted. Ils peuvent donc être utilisés en tant que catalyseurs pour la réaction d'estérification [89-91],
- L'activité enzymatique est maximum dans les liquides ioniques [92, 93].

L'estérification de polysaccharides et notamment de la cellulose sera détaillée dans le paragraphe suivant.

Après ces quelques exemples d'utilisation des liquides ioniques en réactions organiques, nous allons voir les interactions existantes entre les liquides ioniques et la cellulose.

2.3 Les liquides ioniques et la cellulose

La première étude sur la dissolution de la cellulose par un liquide ionique a été réalisée en 1934 [94]. La dissolution a eu lieu dans le chlorure de *N*-éthylpyridinium en présence d'une base azotée. Malheureusement, cette découverte n'a pas eu beaucoup d'écho à cause de la haute température de fusion du liquide ionique utilisé (118°C). Aujourd'hui, les liquides ioniques possèdent des points de fusion beaucoup plus bas et entrent dans la définition de la chimie verte. En ce sens, les études sur la dissolution de la cellulose dans les liquides ioniques ont beaucoup augmenté ces dernières années. Dans ce paragraphe, la dissolution de la cellulose ainsi que sa fonctionnalisation en milieu liquide ionique vont être présentées.

2.3.1 La dissolution de la cellulose dans les liquides ioniques

Un test simple permet de mettre en évidence la très forte interaction entre les liquides ioniques et la cellulose. La contrainte de rupture et l'élongation à la rupture d'une feuille de papier (constitué principalement de cellulose) ont été mesurées avant et après imprégnation dans un liquide ionique (tetrafluoroborate de 3-alkyl-1-methylimidazolium, tetrafluoroborate de 3-alkoxymethyl-1-methylimidazolium et 3-alkoxymethyl-1-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imides). Il a été observé que les deux grandeurs diminuent fortement après imprégnation de la feuille. Cela s'explique par un affaiblissement des liaisons hydrogènes dans le papier dû à la présence du liquide ionique [95].

Malgré le très grand nombre de liquides ioniques existant, à ce jour seuls ceux possédant des cations ammonium, pyridinium et imidazolium ont été rapportés comme pouvant dissoudre la cellulose [21, 96, 97]. Les cations asymétriques semblent être plus

efficaces (Figure 1. 20). Il est à noter que les cations phosphonium et sulfonium ne sont pas encore décrits dans la littérature en tant que solvants pour la cellulose.

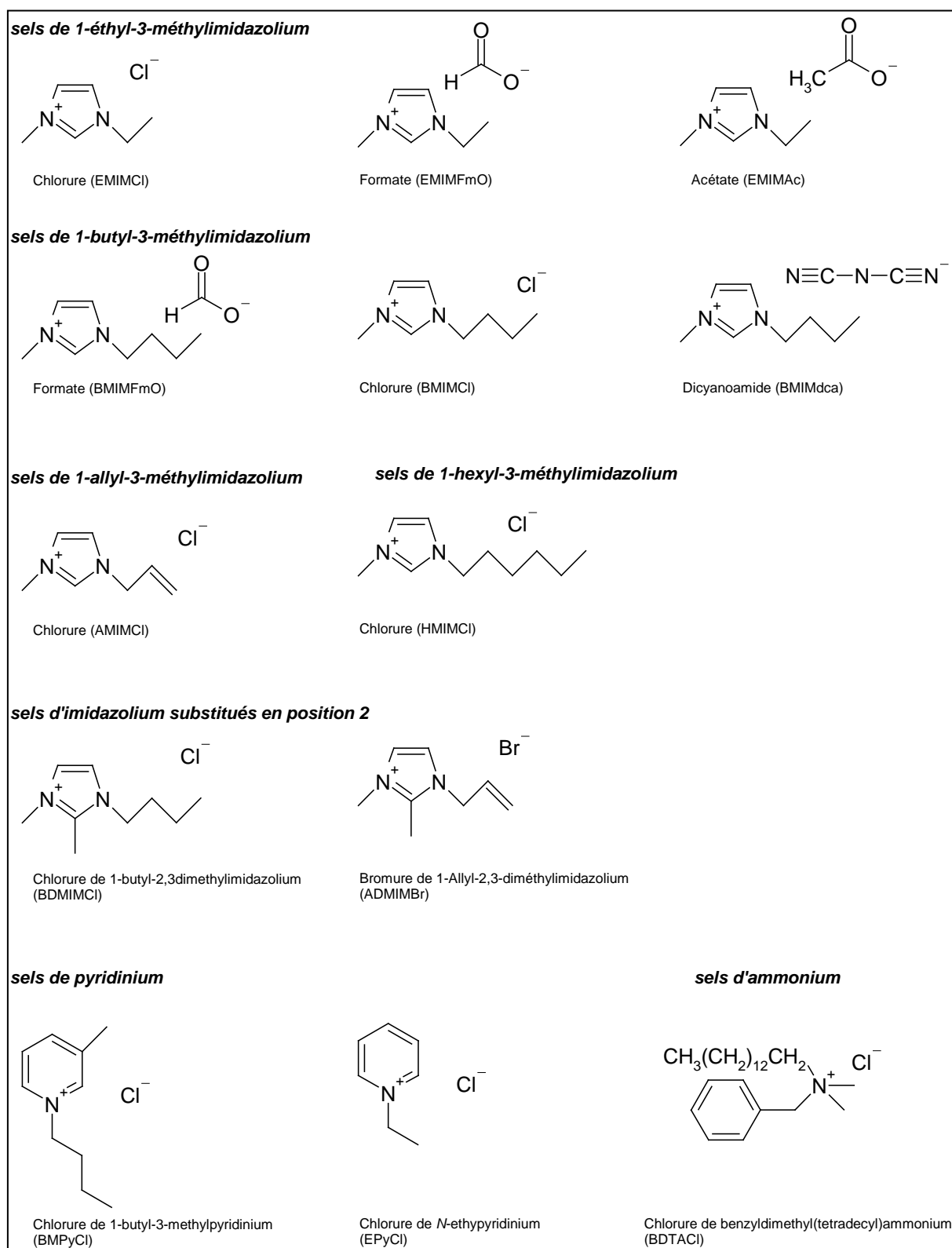


Figure 1. 20 : Liste des liquides ioniques étant connus comme solvants de la cellulose

Les liquides ioniques sont considérés comme des solvants non dérivatisants pour la cellulose, c'est-à-dire qu'ils ne se lient pas de façon covalente avec elle. Ceci a été démontré par RMN du carbone (les spectres de la cellulose dans les liquides ioniques et dans le DMSO sont identiques) [98]. Néanmoins, le mécanisme de solubilisation n'est pas encore connu. Seul le BMIMCl a fait l'objet d'une étude et il est apparu que l'anion Cl⁻ jouait un rôle primordial dans la solubilisation de la cellulose [99, 100]. Les analyses RMN du ¹³C et ^{35/37}Cl montrent que l'anion est responsable de la rupture des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires de la cellulose. Le mécanisme est comparable à celui de la dissolution de la cellulose dans le LiCl/DMAc. La seule différence vient de la plus forte implication du Cl⁻ du liquide ionique dû à sa plus grande disponibilité [96].

La solubilité maximale de la cellulose varie selon un certain nombre de paramètres comme le degré de polymérisation (DP) de la cellulose, la longueur des chaînes du cation du liquide ionique et sa nature, l'anion, etc... (Tableau 1. 1)

Tableau 1. 1 : Solubilité (en %) et degré de polymérisation avant et après solubilisation de la cellulose dans 3 liquides ioniques. Se référer à la figure 1.19 pour les abréviations [101].

Cellulose		Solvant					
		BMIMCl		BMPyCl		BDTACl	
Type	DP _{initial}	%	DP _{final}	%	DP _{final}	%	DP _{final}
Avicel	286	18	307	39	172	5	327
Bois	593	13	544	37	412	2	527
Cotton	1198	10	812	12	368	1	966

Parmi les sels d'alkylimidazolium, le BMIMCl est celui qui possède le plus grand pouvoir solvant pour la cellulose. Il est possible d'obtenir des solutions de cellulose avec une concentration jusqu'à 25% de cellulose en masse [21]. Le chauffage s'effectue à 100°C par chauffage classique, à 80°C dans un bain ultrason ou entre 100 et 150°C dans un four à micro-ondes domestique. Les conditions sous micro-ondes sont les plus favorables mais les liquides ioniques absorbent beaucoup de chaleur dans ces conditions. Il est ainsi possible de monter violemment en température et de détériorer le liquide ionique et la cellulose. Le BMIMCl est aussi capable de dissoudre la cellulose à très fort DP comme la cellulose bactérienne (DP = 6500) en 20 minutes à 80°C et jusqu'à 10% en masse [102].

La cellulose est facilement régénérée par ajout d'un composé dans lequel le liquide ionique est miscible mais dans lequel elle est insoluble (eau, éthanol, acétone) [103]. Elle peut être régénérée sous plusieurs formes : films par « casting », fils par extrusion, flocons par précipitation sous agitation...

L'eau diminue aussi fortement la solubilité de la cellulose dans le liquide ionique. En effet, celle-ci entre en compétition avec la cellulose pour être solubilisée par le liquide ionique. Le liquide ionique BMIMCl a une plus forte affinité pour l'eau que pour la cellulose. Ainsi, la présence d'eau diminue la solubilité de la cellulose [21].

2.3.2 Réaction d'estérification de la cellulose dans les liquides ioniques

Dans la littérature, la réaction de la cellulose dans un milieu liquide ionique a été réalisée à l'aide de chlorure d'acide et d'anhydride d'acide.

L'estérification de la cellulose dans l'AMIMCl [104, 105] a été réalisée en utilisant l'anhydride acétique sans catalyseur. La réaction a eu lieu à 80°C avec un ratio molaire de 5 : 1 (Ac₂O : AGU) et des concentrations de cellulose de 2,9 et 4% en masse dans AMIMCl. Le degré de substitution est contrôlé par le temps de réaction. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 1. 2

Tableau 1. 2 : Degré de substitution obtenus lors de l'estérification de la cellulose dans l'AMIMCl (tous les produits sont solubles dans le DMSO) [104]

Temps de réaction (h)	DS	Solubilité	
		Acétone	Chloroforme
0,25	0,94	Non	Non
1	1,61	Non	Non
3	1,86	Oui	Non
8	2,49	Oui	Oui
23	2,74	Oui	Oui

La substitution de la cellulose se fait dans le même ordre que dans le système LiCl/DMAc (C6-OH>C3-OH>C2-OH). La réaction dans le liquide ionique recyclé après distillation sous vide donne des produits similaires [104].

L'utilisation de BMIMCl en tant que solvant pour l'estérification de la cellulose a été étudiée [98, 106]. Des degrés de substitution compris entre 1,87 et 3 ont été obtenus pour

l'acétylation de la cellulose par l'anhydride acétique avec des ratios molaires $\text{Ac}_2\text{O}/\text{AGU}/\text{Pyridine}$ compris entre 3/1/0 et 10/1/2,5. L'utilisation du chlorure d'acétoyle donne des DS compris entre 2,81 et 3 pour des ratios molaires chlorure/AGU de 3 à 10. Les réactions ont été menées à 80°C pendant 2 heures. Sous les mêmes conditions, les liquides ioniques EMIMCl, BDMIMCl et AMIMCl ont été testés et donnent des résultats supérieurs à BMIMCl [106]. Cependant, le BMIMCl reste le liquide ionique préférentiel dans la fonctionnalisation de la cellulose car il permet de dissoudre des celluloses à fort DP. Des esters gras de cellulose ont été synthétisés dans le BMIMCl en utilisant le même protocole. Des DS de 1,54 ont été obtenus en utilisant le chlorure de lauroyle avec un ratio molaire de 3/1 (Chlorure/AGU). Il a été en revanche impossible d'obtenir des DS de 3 à cause de l'hétérogénéité du milieu [96].

La synthèse d'ester succinique de cellulose a été tentée dans un mélange BMIMCl / DMSO [107] et dans l'AMIMCl [108]. Plusieurs températures (jusqu'à 110°C), plusieurs temps de réaction (jusqu'à 160 minutes) et plusieurs ratios molaires anhydride succinique/AGU (de 1 à 14) ont été testés. Les DS obtenus sont compris entre 0,07 et 0,22 dans l'AMIMCl et entre 0,04 et 0,53 dans BMIMCl / DMSO. Le manque de réactivité n'a pas été expliqué.

Après la description des liquides ioniques et de leurs applications en chimie organiques et pour la dissolution et la fonctionnalisation de cellulose, nous allons décrire un deuxième milieu réactionnel, le CO_2 supercritique.

3 Le CO₂ supercritique

3.1 Présentation

L'état supercritique est un état physique à part entière se situant proche du gaz et du liquide. Un fluide supercritique (SCF) est obtenu à haute température et à haute pression (Figure 1. 21). Il possède une densité proche de celle d'un liquide et une diffusivité proche d'un gaz.

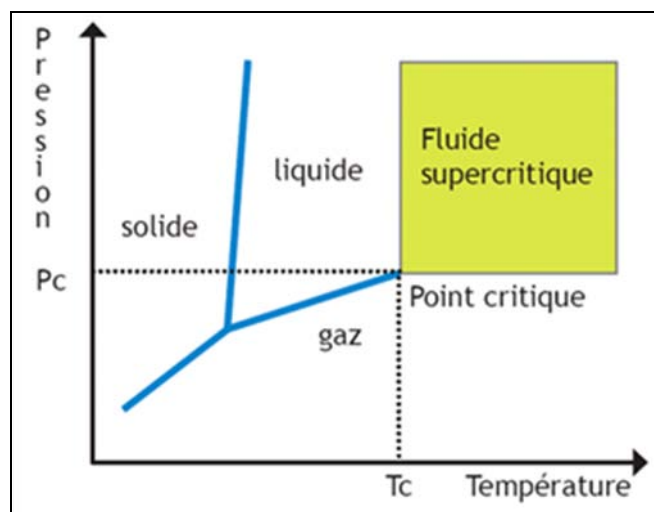


Figure 1. 21 : Diagramme de phase d'un composé quelconque

De nombreux composés possèdent une zone supercritique mais peu sont accessibles dans des conditions pratiques. Parmi ces composés, le CO₂ possède la zone supercritique la plus facilement atteignable. Les principales caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 1. 3.

Tableau 1. 3 : Caractéristiques du CO₂ à son point critique

Température critique	31,1°C
Pression critique	7,38 MPa
Densité critique	0,466 g.ml ⁻¹
Moment dipolaire	0 Debye
Moment quadripolaire	$-4.3 \times 10^{-26} \text{ erg}^{1/2} \text{ cm}^{5/2}$

La densité au point critique semble faible mais celle-ci augmente avec la pression (Figure 1. 22).

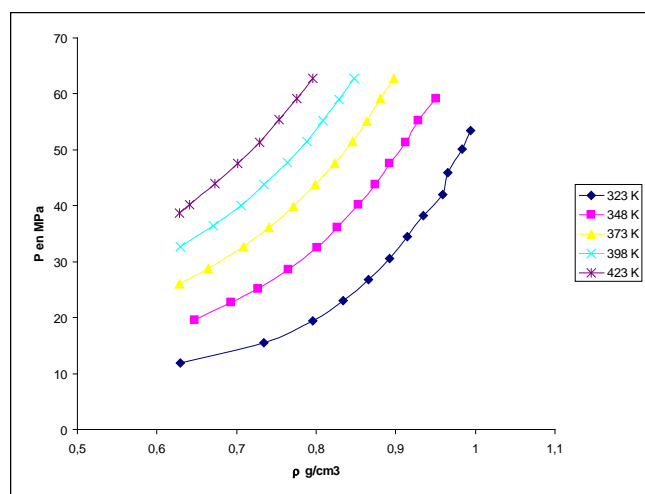


Figure 1. 22 : Variation de la densité du CO₂ supercritique en fonction de la pression et de la température

La densité du CO₂ supercritique (CO₂ SC) augmente fortement avec la pression et diminue avec la température dans la zone proche du point critique. Ainsi les propriétés de solvation du CO₂ SC peuvent être modifiées en changeant la pression et/ou la température ([109], [110], [111]).

3.2 Les applications

Connues depuis plusieurs décennies, les propriétés des fluides supercritiques n'ont été exploitées que depuis peu dans le domaine industriel. De par son faible encombrement stérique, le CO₂ peut être inséré dans les matrices polymériques. De plus, la forte densité du CO₂ SC en fait un bon agent de gonflement. Cette propriété, mise en évidence dans différents polymères pétrochimiques, couplée à celle d'agent de transport du CO₂, permet de véhiculer des molécules à l'intérieur de la matrice d'un polymère pour en modifier les propriétés physiques et mécaniques (Tableau 1. 4).

Tableau 1. 4 : Exemple de gonflement par le CO₂ SC et de véhiculation de molécules par le CO₂ SC dans une matrice polymérique

Polymère	Molécule véhiculée	Effet désiré	Mesures physiques	Référence
Polybutadiène	3-vinylbenzoic	Augmenter	UV/Vis	Ngo et al, 2001
	Acide crotonique	l'hydrophilie	FTIR	[76]
Poly(éthylène-co-alcool vnylique)	Isocyanato-isopropyle	Diminution de l'hydrophilie	DSC	Friedmann et al, 1998
			Mesure gravimétrique	[112]
Polypropylène isotactique	Méthyl acrylate	Augmenter la polarité	FTIR	Dong et al 2003 [113]
			Diffraction à rayon X	
Polypropylène isotactique	Méthyl Méthacrylate	Augmenter la polarité	FTIR, MEB, DSC, Diffraction Rayon X	Lui et al, 2001 [114]
Polypropylène	Styrène	Améliorer les propriétés mécaniques	Tests mécaniques, MEB, DSC, IR	Lui et al, 2002 [115]
Polypropylène isotactique	2-hydroxyéthyl méthacrylate	Augmenter la polarité	FTIR, MEB, DSC, angle de goutte	Li et al, 2001 [75]

La plus grande exploitation des fluides supercritiques (et la plus connue) est sans aucun doute la décaféination du café et du thé par le CO₂ SC. De nombreux brevets ont été déposés sur ce sujet entre 1974 et 1984. Dans les années 80, de nombreux groupes de recherches proposent des applications industrielles basées essentiellement sur l'extraction et la purification en milieu supercritique mais un grand nombre d'entre elles s'est révélé fantaisiste à mettre en œuvre à cause d'un coût de conception trop élevé. En revanche, et contrairement aux idées reçues, le coût de fonctionnement d'un procédé fonctionnant en

milieu supercritique est quasi identique (voire inférieur) à celui d'un procédé industriel classique ([116]). Dans les années 90, de nombreuses études ont approfondi les connaissances relatives aux fluides supercritiques et ont permis de trouver des applications dans lesquelles le coût de l'investissement est amorti par la forte valeur ajoutée des composés produits (le procédé supercritique permettant d'obtenir des produits inaccessibles par un procédé conventionnel ou de meilleure qualité). Dans les lignes qui suivent vont être présentées les différentes applications connues aujourd'hui.

3.2.1 L'extraction et la purification

Ce sont sans conteste les applications les plus anciennes et les plus utilisées dans le domaine industriel. Ces deux techniques reposent sur les propriétés de solvation des fluides supercritiques dues à leur forte densité. Ainsi, le CO₂ supercritique peut être employé pour extraire des molécules à haute valeur ajoutée ou bien retirer sélectivement les impuretés d'un milieu quelconque. Ces procédés d'extraction et de purification peuvent être schématisés dans la Figure 1. 23.

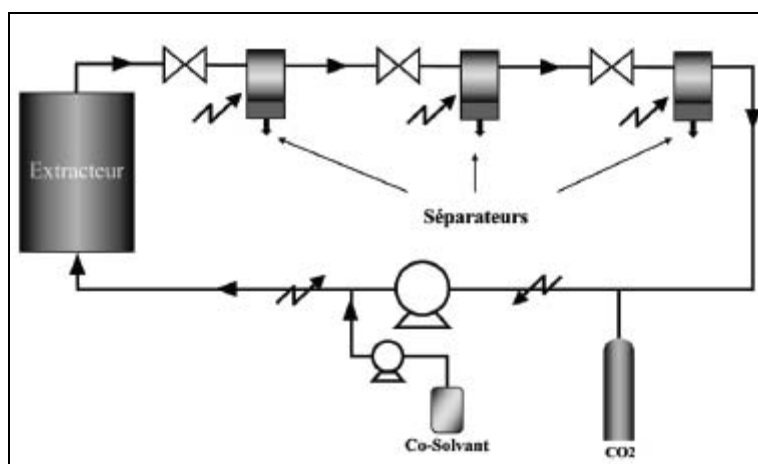


Figure 1. 23 : Exemple de procédé d'extraction et de purification

Le solide à purifier se trouve dans l'extracteur. Le CO₂ est porté à la température et à la pression souhaitée et est ensuite envoyé dans l'extracteur dans lequel il percole à travers la matrice solide. Le fluide chargé passe alors dans des séparateurs dans lesquels un tri est opéré par ajustement de la pression et/ou de la température (les propriétés de solvant du CO₂ changent avec la température et la pression). Après les séparateurs, le CO₂ est recyclé et

réinjecté dans le cycle. Pour les extractions en milieu liquide, le procédé s'apparente à celui d'une extraction liquide-liquide.

De nombreux domaines utilisent ces procédés. Nous pouvons citer l'agroalimentaire (extraction de colorants naturels, agents texturants [117], arômes et parfums [118, 119]), la pharmacie (extraction de drogues, antioxydants et acides gras poly-insaturés [120-122]), la pétrochimie (désalphaltage des coupes pétrolières par le procédé ROSE [123, 124], le traitement des huiles lubrifiantes [125]) et le nettoyage de précision (implants osseux, électronique [126-128]). En 2001, une soixantaine d'unités industrielles ont été répertoriées pour une capacité d'environ 200000 tonnes par an [129].

3.2.2 La réaction chimique

Du fait de son très bas niveau énergétique, le CO₂ demande un très grand apport énergétique pour réagir. Néanmoins, il existe des moyens pour abaisser cet apport énergétique : utiliser des co-réactifs à fort niveau d'énergie comme l'hydrogène, les composés saturés, les cycles à faible poids moléculaire ou les composés organométalliques, choisir des produits cibles possédant des niveaux d'énergie faible comme les carbonates organiques, favoriser le déplacement d'équilibre de la réaction en enlevant le produit au fur et à mesure de sa production et apporter de l'énergie sous forme de lumière ou d'électricité. Ainsi, de nombreuses voies de synthèses impliquant le CO₂ en tant que réactif ont été élaborées (figure 1.23) [130]. D'autres voies de synthèses utilisent le CO₂ supercritique en tant que solvant de la réaction (estérification, époxidation, réaction de Diels-Alder...) [131].

L'une des plus importantes utilisations du CO₂ à l'état supercritique est la synthèse de carbonate de dialkyle en tant que substituant au phosgène (Figure 1. 24).

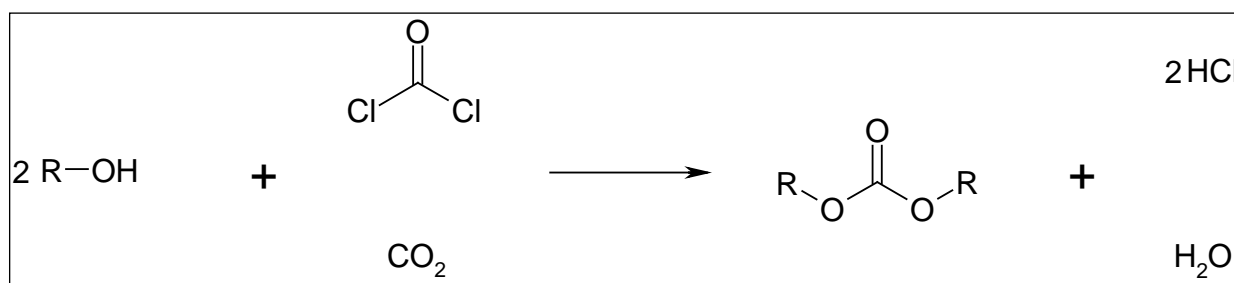


Figure 1. 24 : Synthèse de carbonate de dialkyle par voie phosgène et CO₂ supercritique

La réaction en CO₂ supercritique est thermodynamiquement défavorable. Afin d'éviter cette limitation, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur (acido-basique ou métallique) ou de retirer

l'eau du milieu (utilisation d'un desséchant ou remplacement de l'alcool par un époxyde). La synthèse du carbonate de diméthyle à partir de méthanol en utilisant un catalyseur acido-basique fait intervenir un agent méthylant tel qu'un halogénure de méthyle (Figure 1. 25) [132-134].

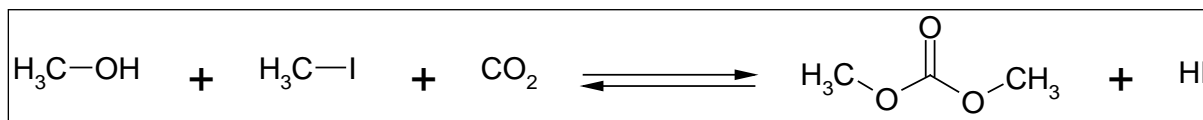


Figure 1. 25 : Synthèse du carbonate de diméthyle à partir de méthanol et de iodométhane

Cette voie de synthèse ne permet pas d'obtenir des rendements de réaction satisfaisant pour les alcools courts comme le méthanol ou l'éthanol contrairement à l'utilisation du phénol [133].

La catalyse par des complexes de métaux de transition rencontre un problème majeur qui est la présence d'eau dans le milieu. En effet cette eau désactive la plupart des catalyseurs métalliques. Pour palier à ce problème, des produits « déshydratés » sont utilisés tels que les époxydes (Figure 1. 26) [135, 136].

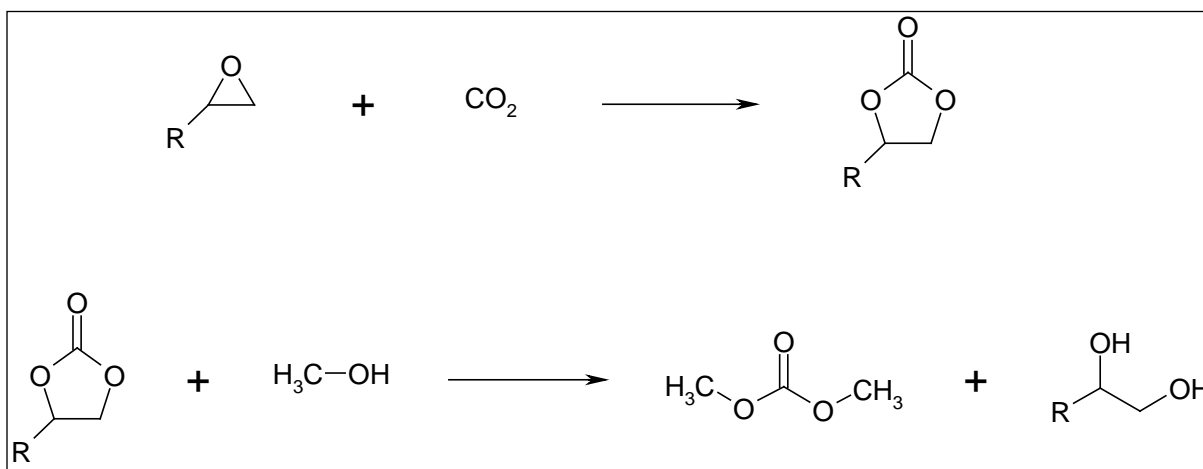


Figure 1. 26 : Synthèse de carbonate de diméthyle à partir d'un époxyde

Cette voie de synthèse peut aussi servir à produire des carbonates cycliques (arrêt de la réaction à la fin de la première étape).

D'autres réactions peuvent être menées en CO_2 SC. Des exemples sont rassemblés dans la Figure 1. 27.

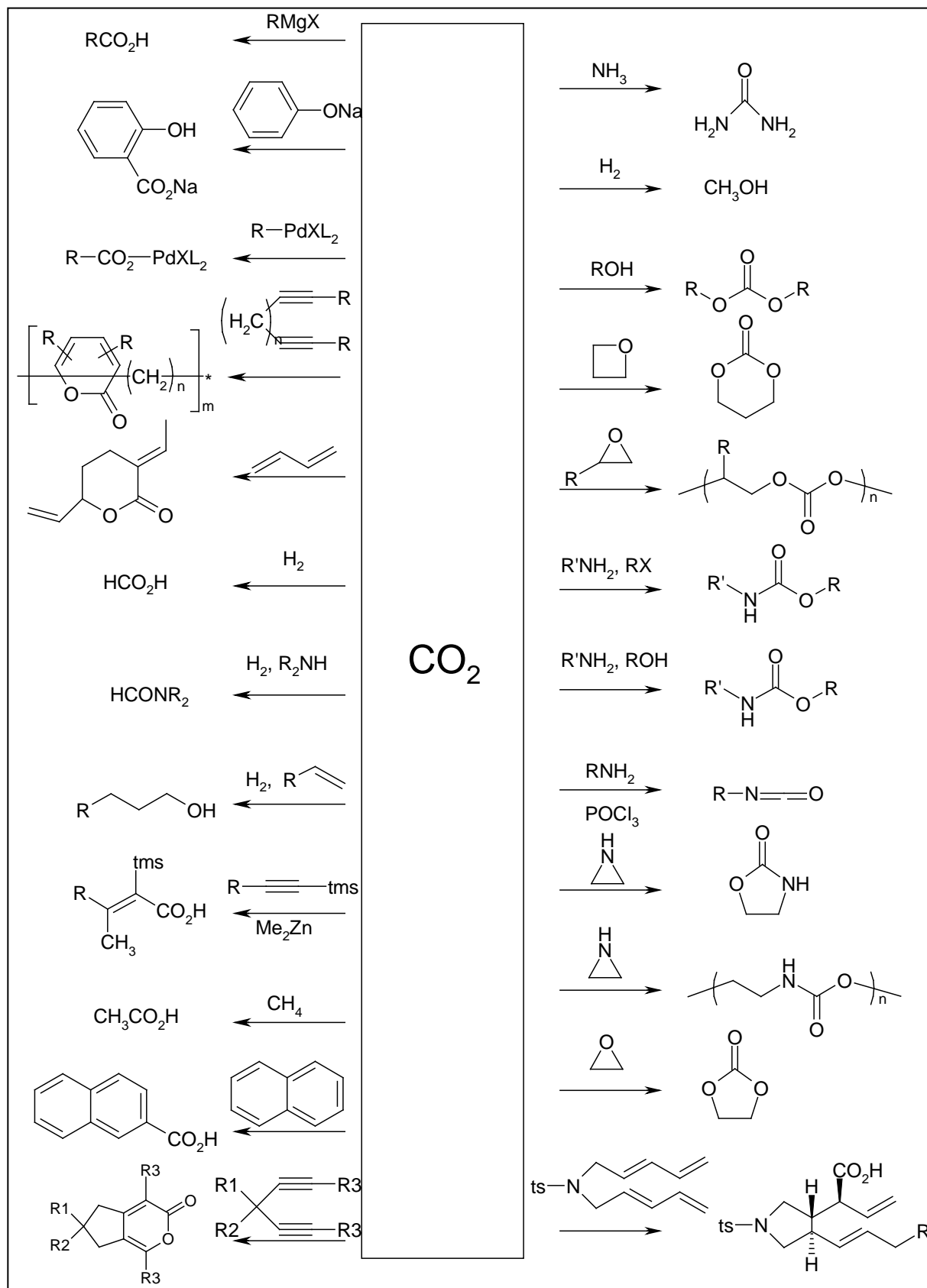


Figure 1. 27 : Ensemble des réactions impliquant le CO_2 en tant que réactif [130].

3.2.3 Le traitement du solide

Le traitement du solide peut se résumer en deux grandes catégories : l'imprégnation et la génération de solide (micronisation et encapsulation). Les premiers brevets datent de 1982 ([137]) sur la mise en forme de pigments organiques. Néanmoins, de nos jours, les applications industrielles de ces deux procédés sont essentiellement pharmaceutiques.

L'imprégnation : Les propriétés principales utilisées pour l'imprégnation sont la grande diffusivité et la faible viscosité des fluides supercritiques. Cela confère une grande aptitude à la pénétration des fluides supercritiques dans les matrices poreuses et polymériques. Ainsi, une molécule dissoute dans le CO₂ pourra être convoyée à l'intérieur d'un solide et l'imprégner. Des exemples d'applications sont : l'imprégnation de bois par des fongicides ([138]), la préparation de patches et comprimés ([139-141]) ou la teinture de textiles ([142-144]). Pour le dernier exemple, l'imprégnation des textiles en CO₂ supercritique permet de résoudre les problèmes de pollution engendrés par la méthode conventionnelle (eaux usées polluées, forte consommation d'énergie). La technique d'imprégnation est facile à mettre en œuvre. Le fluide supercritique percole à travers un lit de molécules à véhiculer dans un saturateur puis ensuite le mélange passe dans un réacteur qui contient le support à imprégner. Le fluide supercritique peut ensuite être réutilisé.

La micronisation : La diminution de la taille des particules est un phénomène très recherché notamment en galénique. En effet, l'augmentation de la surface spécifique améliore l'activité des molécules actives. Les méthodes conventionnelles de micronisation (broyage ou micronisation par jet d'air) ne permettent pas d'obtenir des tailles de particules suffisamment petites et de bonnes répartitions de taille. Les fluides supercritiques permettent de résoudre ces problèmes. Les méthodes peuvent être divisées en deux classes selon la solubilité du solide dans le fluide supercritique.

- Le solide est soluble dans le fluide supercritique : dans ce cas, la méthode utilisée est appelée RESS (Rapid Expansion of Supercritical Solutions). Le fluide supercritique est envoyé dans un réacteur saturé en solide à microniser. Le solide se dissout dans le fluide et est ensuite envoyé dans un système où la « solution » subit une rapide dépressurisation. Le pouvoir solvant du fluide diminue donc fortement permettant la précipitation du solide. Cette technique permet d'obtenir des particules propres (sans traces de solvant), très fines (jusqu'à quelques nanomètres) et avec une répartition très serrée. Néanmoins, cette méthode possède une limitation importante : les molécules actives (comme les médicaments) ne sont pas toujours solubles dans le CO₂ SC. Des exemples de molécules

utilisées par ce procédé avec le CO₂ SC sont les suivantes : l'acide benzoïque ([145]), la progestérone ([146]) et l'acide salicylique ([147]).

- Le solide n'est pas soluble dans le fluide supercritique : on utilise alors la technique d'antisolvant. Le solide est solubilisé dans un liquide puis on utilise le fluide supercritique pour sursaturer le liquide et ainsi précipiter le solide. Deux méthodes sont principalement utilisées : le PGSS, « Particles from Gas Saturated Solution », (dispersion de CO₂ SC dans une solution contenant le soluté à précipiter) et le SAS, « Supercritical AntiSolvent », (la solution et le fluide supercritique sont injectés dans un réacteur sous pression par l'intermédiaire d'une buse ou d'un capillaire). La taille des particules est influencée par la pression et la température d'utilisation. A l'échelle industrielle, ces deux procédés antisolvant sont notamment utilisés pour la génération de particules d'insuline ([148-150]), d'ibuprofène ([151]), d'aspartame ([151]) et de maltose ([151]).

Après les applications générales du CO₂ SC, nous allons finir ce chapitre avec la description des interactions entre le CO₂ SC et la cellulose.

3.3 Le CO₂ supercritique et la cellulose

Le CO₂ supercritique est un très mauvais solvant pour les molécules polaires du fait de son moment dipolaire nul. Néanmoins, grâce à son fort moment quadripolaire ([152]), il peut solvater des molécules de petites masses moléculaires et former des liaisons hydrogènes (forte différence d'électronégativité entre le carbone et l'oxygène).

La cellulose, molécule polaire à fort poids moléculaire, est très peu soluble dans le CO₂ supercritique. Afin d'augmenter la solubilité de la cellulose, il est nécessaire d'ajouter un composé (appelé co-solvant) faisant l'interface entre le CO₂ et la cellulose. Ce composé doit être soluble dans le CO₂ SC et posséder des affinités avec la cellulose. Aussi, les composés les plus utilisés sont l'éthanol et l'acétone. La cellulose est totalement soluble dans un mélange 70% d'acétone et 30% de CO₂ SC et ce, dans n'importe quelles conditions de température et de pression. ([153, 154]) ;

Ce manque de solubilité de la cellulose dans le CO₂ SC explique le très faible nombre de publications traitant de la modification de la cellulose dans ce milieu. Les seuls articles

présents dans la littérature proviennent essentiellement d'équipes japonaises. Les résultats publiés traitent de la carbamatation de la cellulose par le phenylisocyanate en milieu CO_2 supercritique en présence de pyridine pour former des tricarbamates de cellulose [155, 156]. Les auteurs remarquent que la pression joue un rôle négatif sur le rendement de la réaction. Les meilleures conditions opératoires se situent au niveau des conditions critiques du CO_2 . Il n'y a pas dans la littérature de travaux concernant l'estérification de la cellulose en milieu CO_2 SC ni son utilisation en tant que réactif pour la cellulose.

Conclusion

Après ce chapitre d'introduction, nous constatons que les esters gras de cellulose sont des composés relevant un grand intérêt dans de nombreux domaines notamment grâce à leur thermoplasticité et leur hydrophobicité. Ils sont un bon moyen de valorisation de la matière végétale (en particulier la cellulose) et peuvent devenir un substitut à l'utilisation de matériaux d'origine pétrochimique.

Néanmoins, la synthèse de ces esters gras de cellulose est, jusqu'à présent, problématique du fait de l'utilisation de conditions particulièrement dures. Peu de systèmes sont capables de dissoudre la cellulose en quantité suffisante et ces systèmes font, en plus, intervenir des composés dont la toxicité est importante. Il n'est donc pas envisageable de transposer au niveau industriel les études actuelles. Aussi il est important de proposer une alternative économiquement et écologiquement viable à la synthèse d'esters gras de cellulose.

Deux systèmes semblent être utilisables pour l'estérification de la cellulose et méritent d'être étudiés:

Le CO_2 à l'état supercritique possède un pouvoir pénétrant et véhiculant permettant la modification de polymères. Aussi, dans une première partie, nous mettrons à contribution cette propriété dans la réaction d'estérification de la cellulose.

Les liquides ioniques sont de composés de plus en plus utilisés pour leurs propriétés en tant que solvants et catalyseurs. Certains d'entre eux comme le BMIMCl sont capables de dissoudre la cellulose en grande quantité. Aussi, la deuxième partie de ce travail sera l'étude de la réactivité de la cellulose dans les liquides ioniques.

Dans les deux systèmes, l'agent d'estérification principalement utilisé sera l'acide octanoïque. Les conditions utilisées seront extraites d'une étude ultérieurement réalisée au sein du Laboratoire de Chimie-Agroindustrielle [157].

Chapitre 2 : Réactions d'estérification de la cellulose en milieu CO₂ supercritique

1 Introduction

Dans ce deuxième chapitre nous allons étudier la réaction d'estérification de la cellulose par l'acide octanoïque en milieu CO₂ supercritique en présence d'un catalyseur non acide, le laurate de potassium (Figure 2. 1).

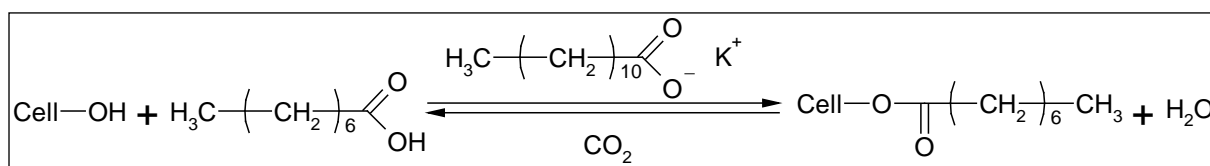


Figure 2. 1 : Réaction d'estérification de la cellulose par l'acide octanoïque en milieu CO₂ supercritique

La réaction d'estérification d'un alcool par un acide carboxylique est une réaction équilibrée. En plus de cette limitation intrinsèque à la réaction d'estérification, d'autres paramètres affectent le rendement de la réaction :

- *La cellulose est un alcool très peu réactif car la plupart des groupements hydroxyles sont impliqués dans des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires. De plus, l'accès à ces groupements est réduit par la forte cristallinité de l'ensemble des chaînes constituant la cellulose,*
- *Les acides carboxyliques sont les agents estérifiants les moins réactifs pour les réactions d'estérification. De plus, l'augmentation de la longueur de la chaîne aliphatique (cas des acides gras) diminue la réactivité de l'acide carboxylique par effet inducteur et par encombrement stérique.*

L'utilisation de l'acide carboxylique à la place d'un composé plus réactif (chlorure d'acide ou anhydride d'acide) a été motivée par un souci d'économie d'atomes. En effet, l'acide carboxylique est le seul des trois agents estérifiants à générer un co-produit complètement inoffensif (H₂O). Pour rappel, les chlorures d'acide engendrent la formation d'acide chlorhydrique pouvant induire la dépolymérisation de la cellulose alors que les

anhydrides ne réagissent qu'avec la moitié de leur molécule (l'autre moitié, un acide carboxylique, doit être séparée du milieu réactionnel) (Figure 2. 2).

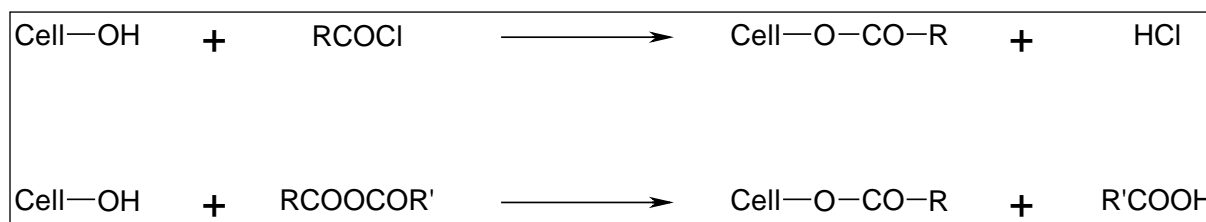


Figure 2. 2 : Réaction d'estérification de la cellulose par un chlorure d'acide et un anhydride d'acide

La réaction d'estérification que nous allons étudier en milieu CO₂ supercritique a déjà fait l'objet de plusieurs études au sein de notre laboratoire mais dans des milieux conventionnels [43, 158-162]. Nous allons nous servir des résultats publiés comme point de départ et les transposer à la réaction en CO₂ supercritique.

Peydecastaing et al. [157] ont estérifié la cellulose à l'aide de différents acides gras (de octanoïque à oléique) en présence de différents catalyseurs non-acides (hydroxyde de sodium et de potassium, carbonate de potassium, sel de potassium et sodium d'acide gras) et sans solvant pour la cellulose. Pour réaliser ces réactions, deux prétraitements ont été étudiés afin d'améliorer la disponibilité des groupements hydroxyles de la cellulose (l'échange de solvant et l'émulsion). Un plan d'expériences a permis de mettre en évidence les conditions optimales pour la réalisation de l'estérification de la cellulose par un acide gras :

- *Prétraitement : mise en contact avec une émulsion formée d'acide gras (réactif) eau et sel d'acide gras (catalyseur) dans les proportions décrites ci-dessous,*
- *Acide carboxylique : Acide octanoïque 10 équivalents par groupement OH de la cellulose (noté 10 éq/OH),*
- *Catalyseur = Laurate de potassium (0,01 éq/OH),*
- *Eau = 3,6 éq/OH (l'eau est retirée par évaporation après le prétraitement)*
- *Température = 195°C,*
- *Durée de réaction = 6h.*

Dans ces conditions, des esters gras de cellulose ont été obtenus avec un degré de substitution (DS^{*}) de 0,28 et un taux de récupération^{**} de 88%.

*DS = degré de substitution = nombre moyen de groupement hydroxyle substitué par AGU. Le DS est compris entre 0 et 3.

**taux de récupération = rapport entre la masse d'ester de cellulose récupérée et celle théoriquement produite

2 Résultats et discussion

2.1 Etude du binaire cellulose / CO₂ supercritique

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, le CO₂ supercritique est capable de pénétrer dans le réseau des polymères. Bien qu'il ne soit pas un solvant pour la cellulose, nous avons choisi de réaliser la réaction dans le CO₂ supercritique car il se peut qu'il pénètre dans la cellulose au niveau du réseau inter ou intracristallin et rendre les groupements hydroxyles accessibles. De plus, le CO₂ est connu pour être un solvant des composés gras à courtes et moyennes chaînes aliphatiques. Son utilisation pourrait permettre de convoyer les acides carboxyliques directement au contact des sites réactifs de la cellulose.

Les données sur l'influence du CO₂ supercritique pur sur la cellulose sont nulles dans la littérature. Nous savons que le CO₂ supercritique pénètre et fait gonfler des polymères synthétiques. Afin de vérifier si ce phénomène a lieu avec la cellulose, nous allons réaliser une mesure de la densité apparente de la cellulose anhydre avant et après traitement dans un réacteur CO₂ supercritique.

La mesure de la densité apparente permet de quantifier la part de vide dans l'échantillon de la cellulose. Si le gonflement de la cellulose a lieu, la densité de la cellulose sera plus faible après sa mise en contact avec le CO₂ supercritique qu'avant. Le mode opératoire est présenté dans la partie expérimentale (Cf. p.156).

Tableau 2. 1 : Comparaison des mesures de la densité vraie de la cellulose avec ou sans traitement en CO₂ supercritique.

	Densité (g/cm ³)
Avant traitement	1,5993
Après traitement	1,5815

Nous notons tout d'abord que les deux valeurs de la densité sont supérieures à celle indiquée dans la littérature. En effet, dans le Handbook of polymers, la cellulose possède une

densité de 1,56. Cette différence ne peut être expliquée. Toutefois, nous allons comparer de manière relative les valeurs de la densité entre les deux conditions choisies.

Nous observons une baisse de la densité de la cellulose de 1,11 % après le traitement dans le réacteur CO₂ supercritique. Ce gonflement, bien que très faible, nous permet d'envisager une interaction entre la cellulose et le CO₂ supercritique. En raison de ce gonflement, la réaction d'estérification de la cellulose par l'acide octanoïque a été réalisée en CO₂ supercritique.

2.2 Expériences préliminaires (réacteur EMAC)

La réaction d'estérification de la cellulose par l'acide octanoïque est alors réalisée en milieu CO₂ supercritique. Comme indiqué dans le paragraphe précédent nous avons mis en œuvre les conditions expérimentales optimales trouvées par Peydecastaing et al [157] en les adaptant au milieu supercritique sans faire le prétraitement de la cellulose par émulsion. Les conditions suivantes ont été utilisées lors des premiers tests (Cf. Partie expérimentale p.148) :

- *α -cellulose,*
- *10 éq/OH d'acide octanoïque (large excès pour combler le solvant délibérément absent),*
- *0,01 éq / OH de laurate de potassium,*
- *Remplissage du réacteur en CO₂ supercritique jusqu'à atteindre la pression désirée.*

Après réaction, deux phases ont été récupérées : une phase liquide correspondant à l'acide octanoïque et au catalyseur, et une phase solide contenant la cellulose, l'ester de cellulose et éventuellement une partie du catalyseur. La phase liquide a été analysée par IR de transmission et sans traitement préalable. La phase solide a été purifiée à l'aide d'un extracteur haute pression (ASE : Accelerated solvent extractor) par de l'éthanol en suivant le programme suivant (Cf Partie expérimentale p.149) :

- *Mise au contact du solide et de l'éthanol pendant 5 minutes,*
- *Température 120°C, Pression 100 bars,*
- *Vidange, rinçage à l'éthanol et « flush » à l'azote pendant 120 secondes,*
- *Nombre de cycle = 4.*

Après l'étape de purification, le solide a été séché pendant 12 heures dans une étuve à 103°C puis analysé :

- par FTIR (pastille KBr) afin de déterminer sa structure chimique. Les bandes caractéristiques des esters sont observées attentivement notamment celle aux alentours de 1730 cm⁻¹ (Cf. Partie expérimentale p.153),
- par DMA (Dynamic Mechanical Analysis) afin de repérer les transitions vitreuses des solides (Cf. Partie expérimentale p.158),
- par chromatographie en phase gazeuse (GC) afin de déterminer le DS en suivant la technique de transestérification au TMSH puis dosage (Cf. Partie expérimentale p.157).

Dans un premier temps, dans l'attente de la livraison de l'installation décrite dans la partie précédente, la réaction a été réalisée dans une installation CO₂ supercritique louée à l'école des mines d'Albi-Carmaux (EMAC) au laboratoire. Cette installation possède des caractéristiques similaires à celle décrite précédemment. Néanmoins, elle ne permet pas d'atteindre une température dans le réacteur supérieure à 120°C et elle n'est pas équipée de sonde IR non plus.

Quatre expériences ont été réalisées sur cette installation. Deux températures, 100 et 120°C (les températures inférieures à 100°C ne sont pas pertinentes pour la réaction de la cellulose en milieu hétérogène) et deux taux d'humidités de la cellulose, 0 et 6,0% (0% correspond à une cellulose séchée à l'étuve pendant 24 heures, 6,0% correspond à l'humidité moyenne dans des conditions de stockage standard, les humidités sont mesurées par thermogravimétrie).

Dans le tableau récapitulatif suivant (Tableau 2.1), sont représentés :

- *Les conditions de température et de pression,*
- *La masse de solide introduit (cellulose),*
- *La masse de solide récupéré (ester de cellulose)*
- *Les degrés de substitution en C8 (correspond au greffage des groupements octanoyles issus de l'acide octanoïque) et en C12 (correspondant au greffage des groupements lauroyles issus du laurate de potassium),*
- *La présence (+) ou l'absence (-) de la bande C=O caractéristiques des esters (environ 1730 cm⁻¹) sur les spectres IR des solides récupérés et purifiés.*

Tableau 2. 2 : Conditions de réaction et résultats des essais d'estérification de la cellulose en CO₂ supercritique en faisant varier la température et le taux d'humidité de la cellulose.

Essai n°	T (°C)	P (bar)	Humidité de la cellulose (%)	Masse solide (g)		DS			IR
				introduite	récupérée	C8 (10 ⁻⁴)	C12 (10 ⁻⁵)	Total (10 ⁻⁴)	
1	100	150	6	10	8,97	3,6	2,3	3,8	nég
2	100	150	0	10	9,24	2,5	1,2	2,6	nég
3	120	150	0	6	6,03	1,7	1,6	1,9	nég
4	120	150	6	6	5,60	5,7	1,4	5,8	nég

Le greffage de chaînes grasses sur la cellulose à 100°C et 120°C est très faible dans les conditions utilisées. Le degré de substitution ne dépasse pas $5,7 \cdot 10^{-4}$, ce qui représente un groupement octanoyle tous les 185 AGU en moyenne. Le greffage des chaînes en C12 n'est pas influencé par la température. En revanche, une dépendance à la température dans le greffage en C8 est visible lorsque la cellulose possède 6% d'humidité (augmentation de 61% du DS pour une augmentation de 20°C). A température égale, le séchage de la cellulose a une influence négative sur le greffage des chaînes en C8 (diminution de 41% à 100°C et de 23% à 120°C). Cela s'explique par le fait que le séchage de la cellulose induit un resserrement des chaînes les unes par rapport aux autres et rend la pénétration des composés plus difficile.

Sur la Figure 2. 3, aucun spectre IR des solides récupérés et purifiés ne présente de bandes C=O aux alentours de 1730 cm⁻¹, le greffage des chaînes grasses étant trop faible pour être mis en évidence par cette technique. Il est toutefois possible de distinguer un petit décrochement de la ligne de base aux alentours de 1730 cm⁻¹.

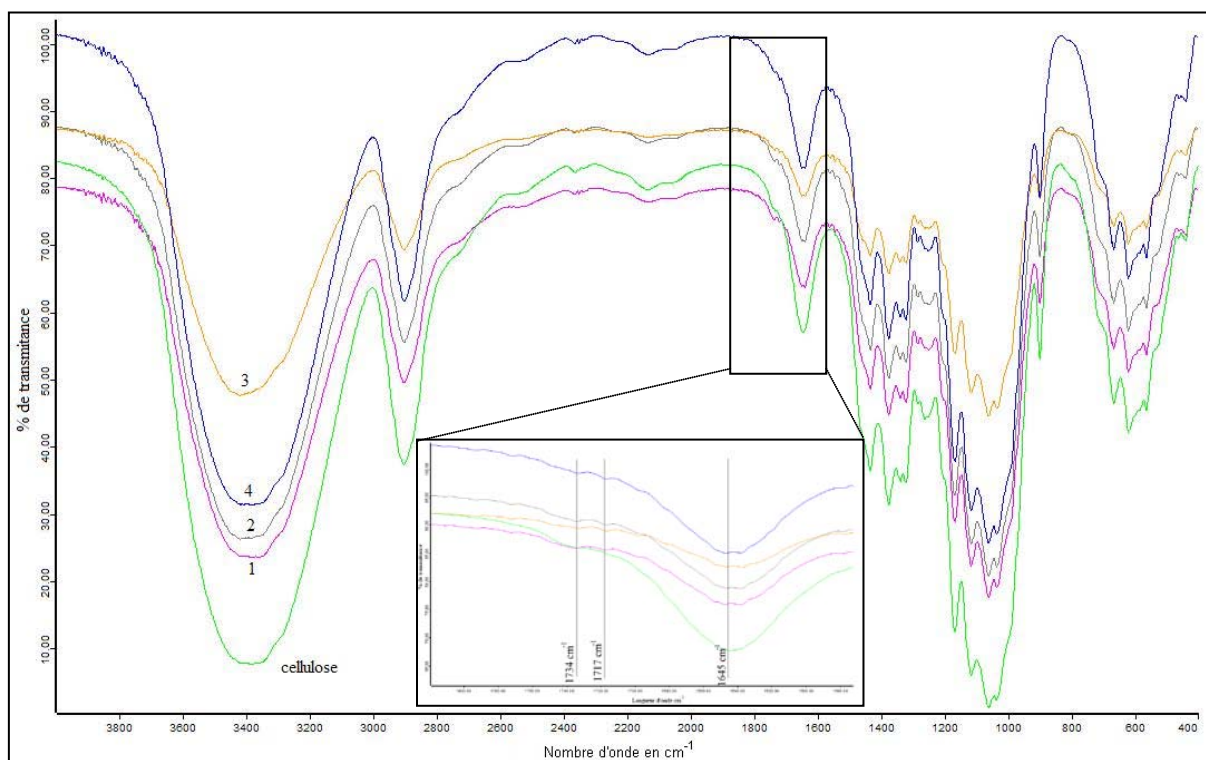


Figure 2. 3 : Caractérisation de la formation d'esters de cellulose par IR. Représentation du spectre de la cellulose et des esters de cellulose synthétisés dans les essais 1 à 4.

On observe toutefois des petites ondulations sur les spectres IR des expériences 1 à 4 aux longueurs d'onde de 1717 cm^{-1} (acide résiduel) et 1734 cm^{-1} (esters de cellulose). Ces petites ondulations ne sont cependant pas représentatives. Nous pouvons en observer tout au long des tracés. Cela n'est donc pas une preuve de la présence d'esters et d'acides.

Les taux de greffage des chaînes en C12 deviennent beaucoup plus importants que ceux en C8 quand on rapporte ces résultats à la quantité d'agent estérifiant introduite. L'acide octanoïque est introduit en quantité 100 fois supérieure par rapport au laurate de potassium mais le degré de substitution en C8 n'est que 10 fois supérieure. Le composé ionique a donc une meilleure réactivité que l'acide octanoïque. Le fait que le composé en C12 se greffe sur la cellulose est en adéquation avec le mécanisme de réaction proposé par Peydecastaing et al (Figure 2. 4).

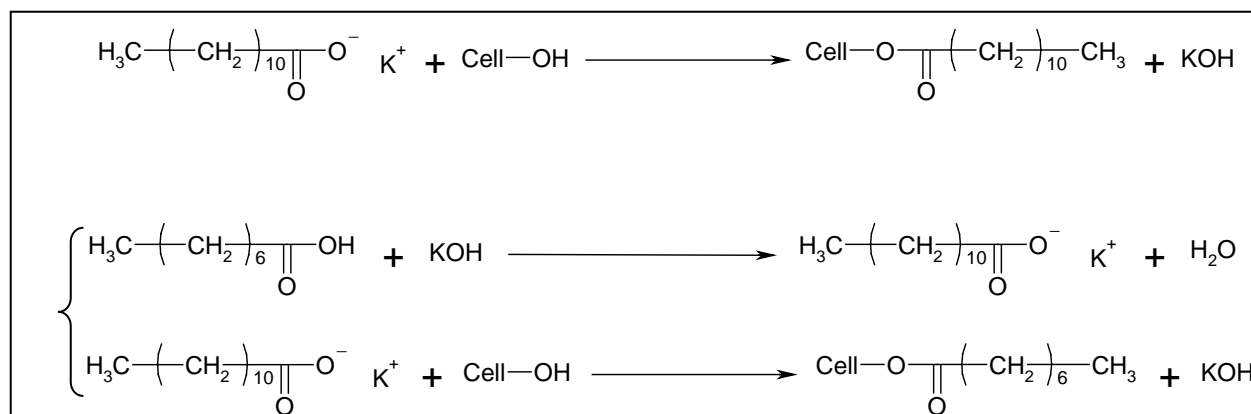


Figure 2. 4 : Mécanisme de la réaction d'estérification

Le laurate de potassium doit être considéré comme un initiateur et non comme un catalyseur.

D'après les résultats de ces études préliminaires, plusieurs facteurs doivent être améliorés :

- *L'influence positive de la température indique que des essais à plus haute température doivent être réalisés,*
- *Afin d'augmenter le greffage des composés en C8, une augmentation de la quantité d'acide octanoïque sera testée,*
- *Le laurate de potassium étant l'initiateur de la réaction, sa proximité avec les groupements hydroxyles de la cellulose est très importante. Un prétraitement de la cellulose pour améliorer ce paramètre sera réalisé.*

Nous présenterons dans les paragraphes suivants les résultats de chacune de ces actions. Toutes les réactions présentées dans les paragraphes suivants seront réalisées dans l'installation décrite dans le deuxième paragraphe de ce chapitre.

2.3 Influence de la température sur le degré de substitution

L'augmentation de la température de 100°C à 120°C induit une augmentation du degré de substitution de 60,4% (de $3,8 \cdot 10^{-4}$ à $5,8 \cdot 10^{-4}$ dans le cas de la cellulose à 6% d'humidité). Une augmentation de la température à 170°C devrait avoir un effet positif sur la fonctionnalisation de la cellulose (Tableau 2. 3).

Ces essais ont été réalisés dans les conditions précisées dans le paragraphe précédent (10 éq/OH d'acide octanoïque, 0,01 éq/OH de laurate de potassium, 3 heures de réaction, 150 bar). La cellulose non séchée a été préférée à la cellulose anhydre au vu des résultats précédents.

Tableau 2. 3 : Conditions de réaction et résultats des essais d'estérification de la cellulose en CO₂ supercritique en faisant varier la température.

Essai n°	T (°C)	P (bar)	Humidité de la cellulose (%)	Masse solide (g)		DS			IR
				introduite	récupérée	C8 (10 ⁻⁴)	C12 (10 ⁻⁵)	Total (10 ⁻⁴)	
1	100	150	6	10	8,97	3,6	2,3	3,8	nég
4	120	150	6	6	5,60	5,7	1,4	5,8	nég
5	170	150	7	2	1,83	8,1	0,9	8,2	nég

Remarque : le taux d'humidité de la cellulose ayant subi aucun traitement peut varier de 6 à 8%. Cela est la conséquence du mode de stockage de la cellulose et de l'humidité relative de l'atmosphère de stockage.

Comme prévu, la température augmente le degré de substitution des composés en C8. Les résultats sont néanmoins toujours dans le même ordre de grandeur et sont toujours très inférieurs à ceux obtenus en milieu conventionnel. Nous pouvons remarquer un effet négatif de la température sur le greffage des chaînes en C12. Nous ne sommes pas en mesure d'expliquer ce phénomène à l'heure actuelle.

Les spectres IR ne présentent pas de bande vers 1730 cm⁻¹ plus intense qu'à faible température. Les conclusions tirées dans cette partie sont les mêmes que celle du paragraphe précédent.

2.4 Influence de la quantité d'acide octanoïque

L'augmentation de la quantité d'acide octanoïque dans le milieu réactionnel a pour effet d'augmenter le rapport molaire d'agent estérifiant en C8 dans le milieu d'une part et le rapport liquide / solide d'autre part. Cela rendrait le milieu plus fluide, améliorerait l'agitation et la dispersion de la phase solide dans la phase liquide et faciliterait la disponibilité de l'acide gras vis-à-vis de la cellulose. Les essais ont été réalisés à 170°C (meilleures conditions selon l'étude précédente) et à 150 bars. La quantité de laurate de potassium reste inchangée (0,01 éq/OH). Les résultats sont donnés dans le Tableau 2. 4.

Tableau 2. 4 : Conditions de réaction et résultats des essais d'estérification de la cellulose en CO₂ supercritique en faisant varier la quantité du rapport liquide/solide.

Essai n°	P (bar)	Réactif éq/OH	Ratio massique $\frac{\text{liquide}}{\text{solide}}$	Masse solide (g)		DS			IR
				introduite	recupérée	C8 (10 ⁻⁴)	C12 (10 ⁻⁵)	Total (10 ⁻⁴)	
5	150	10	53/2	2	1,83	8,1	0,9	8,2	neg
9	150	14,1	75/2	2	1,80	7,6	0,9	7,7	neg

Bien que l'augmentation de la quantité de liquide augmente la fluidité et l'agitation du milieu réactionnel, elle n'a pas permis d'augmenter la réactivité de la cellulose en milieu CO₂ supercritique. Les degrés de substitution en C8 et en C12 de l'expérience 9 sont similaires à ceux de l'expérience 5. Les ordres de grandeurs des taux de greffage restent très faibles (10⁻³ pour la chaîne grasse en C8 et 10⁻⁵ pour les chaînes grasses en C12).

2.5 Influence du prétraitement de la cellulose

Malgré les essais d'amélioration du taux de greffage sur la cellulose, les degrés de substitution obtenus restent dans des ordres de grandeurs très faibles. Afin d'améliorer ces résultats, deux prétraitements du milieu réactionnel ont été testés. Le premier consiste à améliorer la proximité de la cellulose avec l'initiateur de la réaction (le laurate de potassium). Le deuxième consiste à préparer un milieu réactionnel plus réactif en réalisant une émulsion des réactifs inspirée de l'étude de Peydecastaing et al [157], et des travaux de thèse du Pr. Vaca-Garcia [163].

2.5.1 Influence du prétraitement de la cellulose par mise en contact avec le catalyseur

Afin d'améliorer la disponibilité de l'initiateur et de la cellulose, un mélange en milieu aqueux est réalisé (Cf. partie expérimentale p. 143)

Ce prétraitement permet « d'imprégner » la cellulose par le laurate de potassium. Afin de vérifier la présence de laurate de potassium dans la cellulose prétraitée, un spectre IR a été réalisé. Il confirme la présence de laurate dans le solide par la présence d'une bande vers 1560 cm⁻¹ caractéristique de la liaison C=O du $\text{C}=\text{O}^-$ (Figure 2. 5).

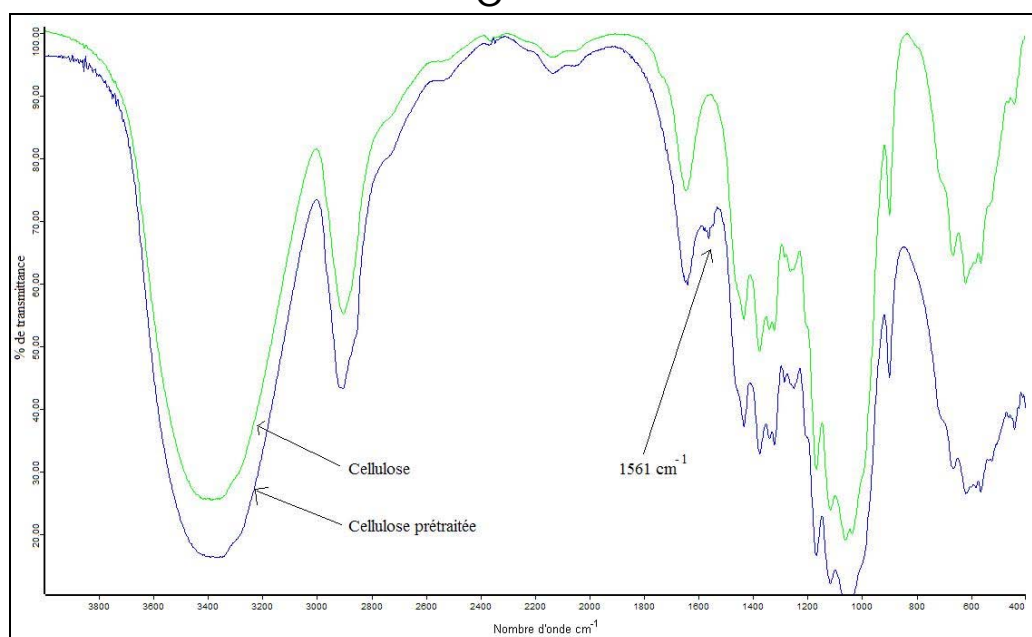


Figure 2. 5 : Effet du prétraitement sur la cellulose sur le spectre IR de la cellulose (en vert cellulose non traitée, en bleu cellulose prétraitée)

Une réaction d'estérification a été testée avec cette cellulose prétraitée à 170°C, sous 150 bars, pendant 3 heures et avec 10 éq/OH d'acide octanoïque. Dans cette expérience, nous n'avons pas ajouté de laurate de potassium (il est présent dans la cellulose prétraitée).

2.5.2 Influence du prétraitement de la cellulose par émulsion

Le protocole de l'émulsion décrit par Peydecastaing et al est utilisé comme prétraitement du milieu réactionnel (Cf. Partie expérimentale p. 144)

2.5.3 Résultats

Tableau 2. 5 : Influence du prétraitement de la cellulose sur son estérification par l'acide octanoïque en milieu CO₂ supercritique.

	Prétraitement Cellulose Milieu		Humidité de la cellulose (%)	DS			IR
				C8 (10 ⁻⁴)	C12 (10 ⁻⁵)	Total (10 ⁻⁴)	
5	NON	NON	7	8,1	0,9	8,2	nég
6	OUI	NON	6	5,1	1,4	5,2	nég
11	NON	OUI	7% + 3,6 éq/OH*	0,1	1,6	0,3	nég
12	OUI	OUI	7% + 3,6 éq/OH*	74	2,5	74	nég

**quantité d'eau ajoutée pour l'émulsion. Dans l'expérience 6, la cellulose est prétraitée selon le protocole décrit en 2.5.1. Dans les expériences 11 et 12, la cellulose et le milieu réactionnel sont prétraités selon le protocole décrit en 2.5.2. Dans l'expérience 11 la cellulose est ajoutée après émulsion du milieu, dans l'expérience 12, la cellulose est ajoutée avant émulsion.*

Parmi les expériences réalisées, seul le prétraitement par émulsion de l'ensemble des réactifs (acide gras, laurate de potassium, eau et cellulose) permet l'augmentation du degré de substitution. En effet, la cellulose est 10 fois plus substituée dans l'expérience 12 que dans l'expérience 5 (greffage de chaîne en C8). Le degré de substitution est néanmoins toujours très bas ($7,4 \cdot 10^{-3}$). Il est à noter que les autres prétraitements n'améliorent pas la fonctionnalisation de la cellulose, et même diminuent le degré de substitution de la cellulose pour l'expérience 14. Le greffage des chaînes en C12 n'est pas sensiblement amélioré quel que soit le prétraitement.

Malgré les changements des conditions opératoires, l'estérification de la cellulose par l'acide octanoïque en milieu CO₂ supercritique reste très faible. Afin de comprendre ce phénomène, une étude IR *in-situ* est réalisée pendant une réaction.

2.6 Analyse du milieu réactionnel

Une réaction d'estérification de la cellulose par l'acide octanoïque en présence de laurate de potassium a été réalisée dans les mêmes conditions que celles de l'essai n°5, à savoir une température de 170°C, une pression de 150 bar, 2 grammes de cellulose, 10 éq/OH d'acide octanoïque, 10⁻² éq/OH de laurate de potassium et une agitation de 500 tr/min. Pendant cette réaction, la phase liquide du milieu réactionnel a été analysée *in situ* grâce à une sonde infrarouge ATR (Attenuate Totale Reflexion = réflexion totale atténuée) en diamant.

Nous observons dans la zone spectrale 1700-1750 cm⁻¹ un déplacement de la bande C=O de l'acide octanoïque dès le passage du CO₂ à l'état supercritique. La bande C=O en début de manipulation est à 1705 cm⁻¹ et passe à 1716 cm⁻¹ lors du passage du CO₂ contenu dans le réacteur à l'état supercritique. Ce déplacement est réversible lorsque le CO₂ passe de l'état supercritique à l'état gazeux (Figure 2. 6). L'observation est la même si il n'y a que de l'acide octanoïque et du CO₂ supercritique dans le réacteur. Cela signifie que le déplacement est dû uniquement à l'interaction entre le CO₂ à l'état supercritique et l'acide octanoïque.

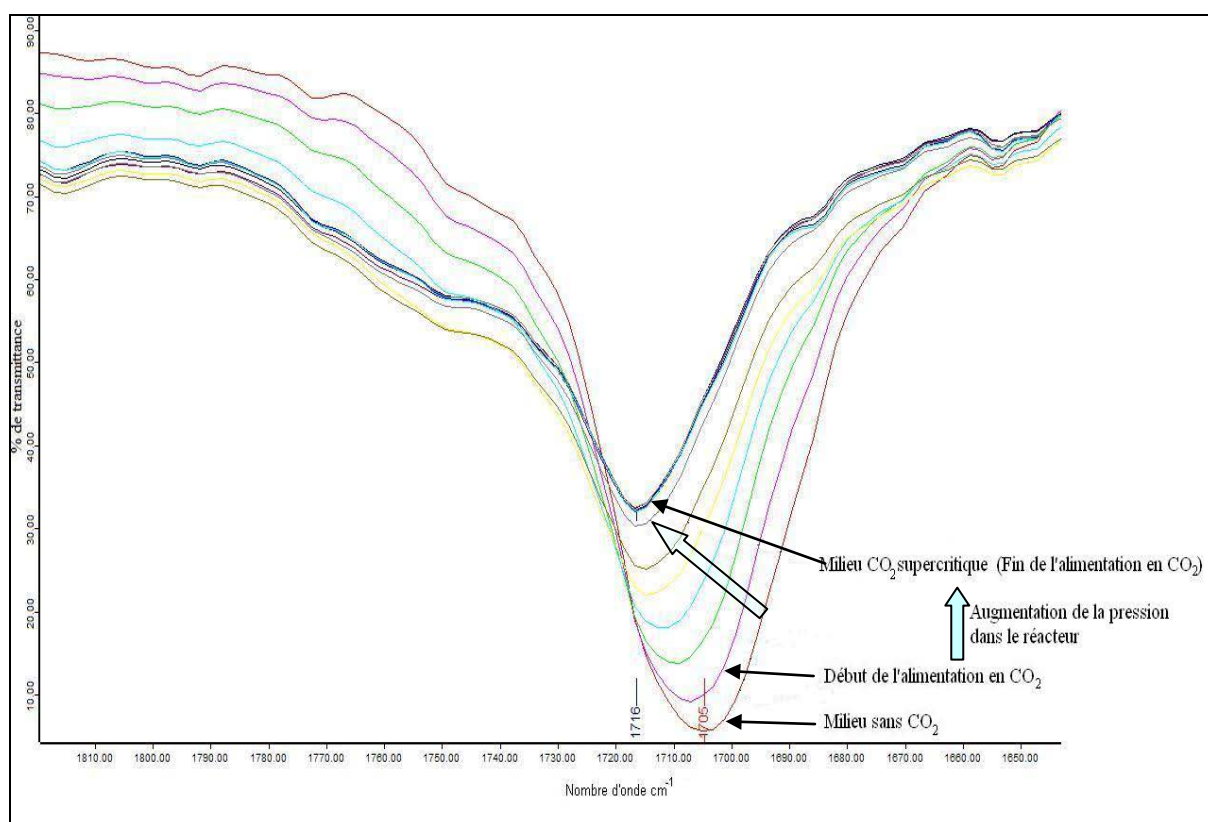


Figure 2. 6 : Shift de la bande C=O de l'acide octanoïque lors du passage du CO₂ de l'état gaz à l'état supercritique.

Le spectre IR du CO₂ comprend 3 bandes caractéristiques :

- 2349 cm⁻¹, ce qui correspond aux vibrations d'élongation antisymétriques,
- 1388 cm⁻¹, ce qui correspond aux vibrations d'élongation symétriques,
- 667 cm⁻¹, ce qui correspond aux vibrations de déformation d'angle dans le plan.

Dans les spectres IR réalisés *in situ*, la première bande se situe à 2338 cm⁻¹. Les deux suivantes sont noyées dans le spectre de la phase liquide. Cette observation nous apprend deux choses : Le CO₂ à l'état supercritique est soluble dans l'acide octanoïque et il y a un déplacement de la bande du CO₂. L'hypothèse de *l'interaction entre l'acide octanoïque et le CO₂ supercritique est donc validée.* En revanche, nous ne connaissons pas la nature et la forme de l'interaction entre ces deux composés. Il est possible que ce soit comme celle montrée dans la Figure 2. 7.

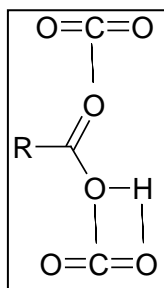


Figure 2. 7 : Exemples d'interaction entre le CO₂ SC et l'acide octanoïque

L'interaction entre le CO₂ supercritique et l'acide octanoïque pourrait expliquer la faible réactivité de l'acide face à la cellulose. Les liaisons C=O de l'acide sont très probablement monopolisées par le CO₂ supercritique, ce qui diminue leur réactivité avec les groupements hydroxyles de la cellulose.

Afin de palier à ce problème il a été envisagé d'introduire l'acide octanoïque au goutte à goutte afin de minimiser le temps de contact entre l'acide et le CO₂ supercritique et ainsi diminuer l'interaction entre les deux composés.

2.7 Introduction de l'acide octanoïque « goutte à goutte »

L'installation CO₂ supercritique permet l'ajout d'un liquide dans le réacteur sous pression sans changer les conditions opératoires du milieu réactionnel. Pour ces manipulations, l'acide octanoïque a été introduit dans le réacteur avec un débit de 0,5 ml/min. Les paramètres de température, de pression, et les quantités de réactifs ont été équivalentes à l'expérience numéro 5. En revanche, la durée de réaction est limitée à deux heures. C'est le temps nécessaire à l'ajout de tout l'acide octanoïque dans le réacteur avec un débit de 0,5 ml/min. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2. 6.

Tableau 2. 6 : Influence du mode d'ajout de l'acide octanoïque sur l'estérification de la cellulose en milieu CO₂ supercritique.

Essai n°	P (bar)	T (°C)	Introduction acide octanoïque au goutte à goutte	Masse solide (g)		DS			IR
				introduite	récupérée	C8 (10 ⁻⁴)	C12 (10 ⁻⁵)	Total (10 ⁻⁴)	
5	150	170	NON	2	1,83	8,1	0,9	8,2	nég
10	150	170	OUI	2	1,85	7.0	12	8.2	nég

L'introduction de l'acide au goutte à goutte ne permet pas d'améliorer le greffage des chaînes en C8 sur la cellulose. En revanche, le greffage des chaînes en C12 devient équivalent à celui des chaînes en C8. Cela peut s'expliquer par la présence de laurate de potassium comme seul agent estérifiant au début de la réaction. Il réagit donc librement avec la cellulose.

Les spectres IR des expériences réalisées avec l'introduction de l'acide octanoïque « au goutte à goutte » ne présentent pas de bandes C=O esters aux alentours de 1730 cm⁻¹.

La réaction d'estérification de la cellulose en présence de CO₂ SC s'étant révélée infructueuse visiblement à cause des interactions entre l'acide gras et le CO₂ SC, nous avons souhaité réaliser une expérience exploratoire pour la réaction de transestérification avec un ester méthylique d'acide gras. Dans le meilleur des cas la réaction sera un succès, dans le pire des cas, elle ajoutera des informations concernant les interactions des corps gras avec le CO₂ SC.

2.8 Transestérification de la cellulose

La transestérification par un ester méthylique d'acide gras (Figure 2. 8) est une alternative à l'utilisation d'un acide carboxylique pour la fonctionnalisation de la cellulose avec une chaîne aliphatique.



Figure 2. 8 : Réaction de transestérification de la cellulose par un ester méthylique d'acide gras

Avant de réaliser la réaction de transestérification de la cellulose par un ester méthylique, une étude infrarouge de l'interaction entre le CO₂ supercritique et le laurate de méthyle est effectuée. Dans le cas de l'acide octanoïque, l'étude précédente a montré une forte interaction entre le CO₂ et l'acide carboxylique. Une étude similaire est réalisée dans les mêmes conditions (Figure 2. 9).

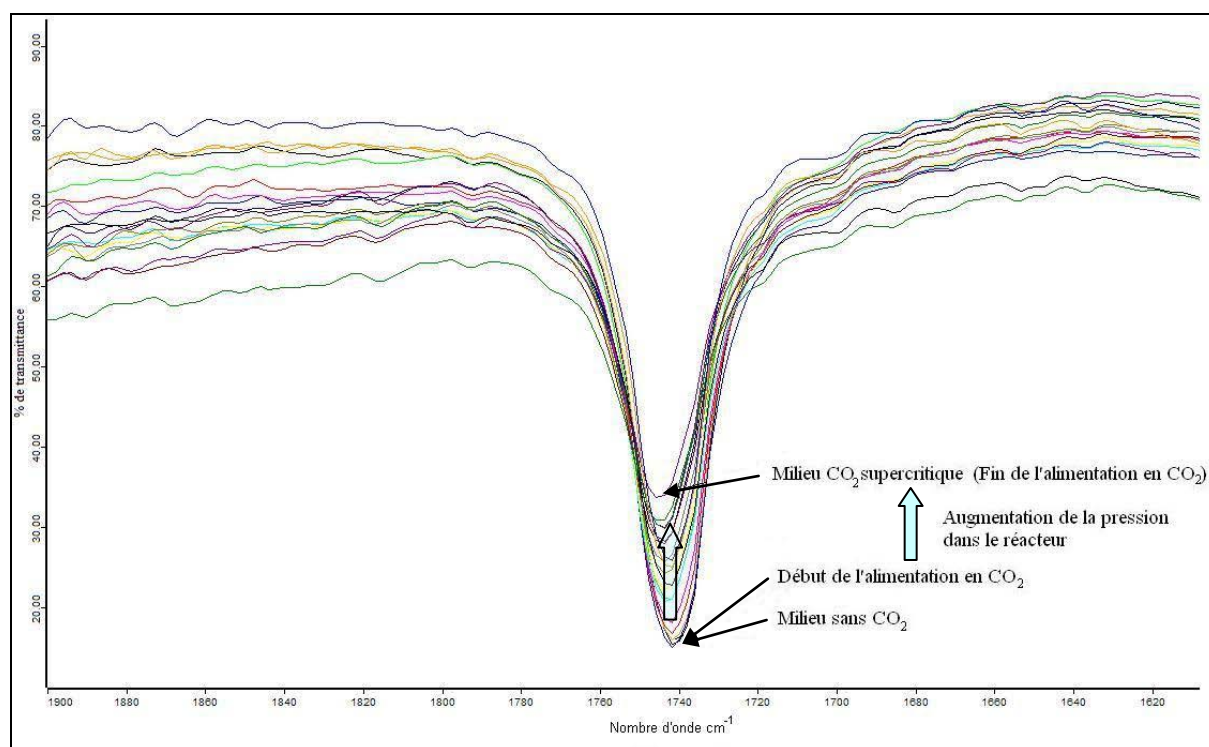


Figure 2. 9 : Evolution de la bande C=O de l'ester méthylique gras en fonction de la pression en CO₂ dans le réacteur.

Dans le spectre infrarouge précédent, nous observons que la bande C=O de l'ester méthylique subit un léger déplacement dans les conditions supercritiques (de 1741 cm⁻¹ dans les conditions normales à 1744 cm⁻¹ dans les conditions CO₂ supercritique). Ce déplacement est moins prononcé que celui observé pour l'acide octanoïque. Nous en concluons que l'interaction entre le CO₂ et l'ester est moins importante que celle entre le CO₂ et l'acide. Aussi, nous décidons de poursuivre l'étude de la réactivité de la cellulose avec l'ester méthylique de l'acide laurique.

Afin d'avoir un point de comparaison plus adéquat que la réaction avec l'acide octanoïque, une réaction d'estérification de la cellulose par l'acide laurique a été réalisée. Les deux réactions ont lieu dans les mêmes conditions de température, de pression, de durée de réaction et les mêmes proportions de réactifs que l'essai numéro 5. L'utilisation d'un sel d'acide gras comme catalyseur pour la transestérification n'a pas été décrite dans la littérature. Néanmoins, les mécanismes des réactions d'estérification et de transestérification ne sont pas différents. Nous admettons que la réaction de transestérification sera catalysée par le laurate de potassium. Les résultats sont donnés dans le Tableau 2. 7.

Tableau 2. 7 : Influence de l'agent acylant sur l'estérification de la cellulose en CO₂ supercritique.

Essai n°	P (bar)	T (°C)	Agent acylant	Masse solide (g)		DS			IR
				introduite	récupérée	C8 (10 ⁻⁴)	C12 (10 ⁻⁵)	Total (10 ⁻⁴)	
5	150	170	Acide octanoïque	2	1,83	8,1	0,9	8,2	nég
7	150	170	Acide Laurique	2	1,90	0	2,8	0,3	nég
8	150	170	Laurate de méthyle	2	1,84	0	18	1,8	nég

Comme indiqué dans la littérature, l'augmentation de la longueur de la chaîne grasse de l'acide carboxylique induit une diminution du degré de substitution totale de la cellulose (baisse de 97% du DS total). En revanche, l'ester méthylique d'acide gras est le meilleur agent estérifiant pour une longueur de chaîne donnée (augmentation de 83% du DS en C12). En revanche, l'utilisation du laurate de méthyle n'améliore pas les résultats obtenus avec l'acide octanoïque dans les mêmes conditions.

Conclusion

Dans ce second chapitre nous avons mis en évidence la faisabilité de l'estérification de la cellulose en phase hétérogène par un acide gras en milieu CO₂ supercritique en présence de laurate de potassium. Néanmoins, bien que la réaction ait lieu, les degrés de substitution obtenus sont très faibles. Une analyse *in-situ* du milieu réactionnel a montré une interaction forte entre le CO₂ supercritique et l'acide octanoïque bloquant sa réactivité vis-à-vis de la cellulose. Les degrés de substitution maximaux obtenus sont de l'ordre de 7.10^{-3} .

Malgré l'effet limitant du CO₂ supercritique, plusieurs influences ont été notées lors des tests d'amélioration de la fonctionnalisation de la cellulose.

- La température a un effet positif sur l'estérification de la cellulose par l'acide octanoïque en milieu supercritique. La température maximale utilisée (170°C) permet d'obtenir des degrés de substitution de 8.10^{-4} . Des températures supérieures n'ont pas été testées pour ne pas détériorer la cellulose.
- Le prétraitement de la cellulose par émulsion permet d'améliorer le degré de substitution d'un facteur 10. Néanmoins les degrés de substitution obtenus sont 10 fois moins élevés que ceux obtenus dans un milieu conventionnel (Peydecastaing et al).
- L'utilisation d'un ester méthylique d'acide gras augmente le greffage sur la cellulose pour une longueur de chaîne donnée (chaîne en C12). En revanche, les résultats ne sont pas meilleurs que pour l'acide octanoïque

L'utilisation du CO₂ à l'état supercritique ne permet pas d'améliorer la réactivité de la cellulose vis-à-vis d'un acide carboxylique gras. L'hétérogénéité du système est une cause de cette faible réactivité. Dans les chapitres suivants nous allons étudier un milieu dans lequel la réaction d'estérification de la cellulose par un acide carboxylique gras se déroulera en phase homogène : les liquides ioniques.

Chapitre 3 :

Réaction d'estérification de la cellulose dans le chlorure de 1-butyl-3- méthylimidazolium (BMIMCl)

Nous avons vu dans le premier chapitre l'intérêt croissant des équipes de recherche pour l'utilisation des liquides ioniques. En effet, ceux-ci répondent parfaitement aux besoins de la chimie actuelle, la chimie « verte ». Si nous comparons les propriétés des liquides ioniques avec les principes de la chimie verte énoncés par les chimistes américains Paul Anastas et John C. Warner [164], nous observons quelques adéquations (Tableau 3. 1) :

Tableau 3. 1 : Comparaison des principes de la chimie verte avec les propriétés des liquides ioniques

	Enoncé du principe	Propriété des liquides ioniques
Principe 1	Produire moins de déchets	Les liquides ioniques sont recyclables
Principe 3	Synthèse chimique moins nocives	Les liquides ioniques ne sont pas volatiles.
Principe 6	Amélioration du rendement énergétique	Les liquides ioniques permettent de travailler en milieu homogène et donc diminue le besoin énergétique d'une réaction
Principe 9	Catalyse	Certains liquides ioniques ont un pouvoir catalytique.
Principe 12	Sécurité et prévention des accidents	Les liquides ioniques sont ininflammables et non volatiles.

L'étude des liquides ioniques relève donc d'une nécessité pour le développement de la chimie verte. Certains liquides ioniques présentent aussi la particularité d'être de bons solvants pour la cellulose. Ce sont principalement les liquides ioniques possédant des cations ammonium, pyridinium et imidazolium comme par exemple le chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMIMCl), le chlorure de benzyldiméthyl(tetradécyl)ammonium (BDTACl) ou le chlorure de 1-butyl-3-méthylpyridinium (BMPyCl) [21, 96, 97]. Ils permettent alors de concevoir des chemins de synthèses en milieu homogène pour la fonctionnalisation de la cellulose [104-107]. Le problème est que les liquides ioniques actuellement connus pour leur capacité à dissoudre la cellulose sont peu nombreux et

possèdent quelques inconvénients : BMIMCl est solide à température ambiante et la dissolution de la cellulose dans les liquides ioniques entraîne une légère dégradation de la cellulose [96].

Le chapitre précédent s'est terminé sur des résultats moyens pour l'estérification de la cellulose en milieu supercritique. Bien que le CO₂ SC permette à la fois de gonfler la cellulose et véhiculer l'agent estérifiant au sein du biopolymère, la réactivité de l'acide gras vis-à-vis de la cellulose, déjà faible, a été amoindrie encore par une interaction forte avec le CO₂ SC. Les conditions hétérogènes ont aussi eu un impact négatif sur les résultats des réactions. Aussi, afin d'améliorer le greffage de chaînes grasses sur la cellulose, la réaction sera réalisée dans un milieu homogène en dissolvant la cellulose dans un liquide ionique. Les deux chapitres suivants traiteront de ces réactions.

Tout d'abord, nous allons décrire l'étude de la réactivité de la cellulose vis-à-vis d'agents estérifiants gras dans le chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMIMCl). Le chapitre sera divisé en deux parties. La première partie traitera de la solubilité de la cellulose dans BMIMCl et de l'influence de l'eau sur celle-ci. La deuxième partie présentera les résultats de la réaction d'estérification.

1 Ternaire cellulose, eau, BMIMCl

Dans la littérature, plusieurs valeurs de la solubilité de la cellulose dans BMIMCl sont reportées. Elles dépendent de la température et du moyen de chauffage utilisé. Par exemple, la solubilité maximale de la cellulose est de 6% en masse à 80°C [102], 10% à 100°C et jusqu'à 25% si un chauffage par micro-ondes est utilisé (150°C maximum) [21, 103]. La solubilité dépend aussi de l'origine de la cellulose et de son DP [22, 106]. Dans toutes ces études, la solubilité maximale de la cellulose a été mesurée par des méthodes de diffusion statique et dynamique de la lumière [99, 165], par RMN [99] ou par observation visuelle [21]. Ces méthodes, en particulier l'observation visuelle, peuvent être incapables de distinguer une dissolution complète des molécules de cellulose d'une dispersion fine de particules ou agrégats. Donc, un des buts de cette étude est de proposer une méthode alternative pour mesurer la solubilité maximale de la cellulose dans un liquide ionique en différenciant la dissolution de la suspension. Pour cela, la mesure de la turbidité de mélanges de cellulose et de liquides ioniques ont été mise en œuvre.

Toutes les études citées précédemment font référence à l'effet négatif de l'eau sur la dissolution de la cellulose dans le BMIMCl mais sans quantifier cette influence. La deuxième partie de l'étude turbidimétrique a pour but de quantifier cette influence.

Dans cette étude, les produits utilisés sont les suivants (Tableau 3. 2) :

Tableau 3. 2 : Produits chimiques utilisés pour l'étude de la solubilité de la cellulose dans BMIMCl

	Fournisseur	CAS	Caractéristiques
BMIMCl	Solvionic	79917-90-1	Pureté 98%
α -Cellulose	Aldrich	9004-34-6	DP moyen = 960 Humidité 7%
Acétate de cellulose	Aldrich	9004-35-7	DS = 2,4
Tetrahydrofurane (THF)	Aldrich	109-99-9	Pureté 99,5%
Chlorure de sodium (NaCl)	Acros	7647-14-5	Pureté 99,5%

1.1 Description du principe de l'étude turbidimétrique

La turbidité est le trouble induit par des particules en suspension dans un liquide. Elle est fonction du nombre de particules et de leur taille. Elle est mesurée grâce à un néphélomètre composé d'une source de lumière blanche (860 nm), et de deux détecteurs de lumière (un en face de la source, l'autre perpendiculaire à la source Figure 3. 1).

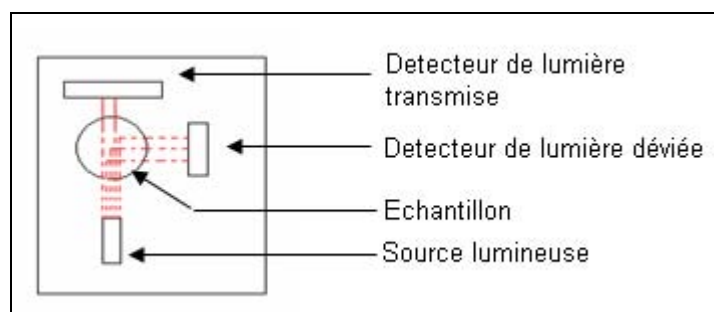


Figure 3. 1 : Principe du turbidimètre.

La corrélation entre la lumière transmise et celle déviée permet d'évaluer précisément la présence de particules en suspension (c'est-à-dire non dissoutes) dans un liquide. L'unité de mesure est appelé « Nephelometric Turbidity Units » notée NTU. Le protocole utilisé est décrit dans la partie expérimentale (Cf. p. 149)

La turbidité du système devrait rester faible tant que la cellulose est soluble dans le liquide ionique. Une fois que la solubilité maximale est atteinte, chaque ajout de cellulose devrait augmenter le nombre de particules non-dissoutes dans le milieu. La turbidité devrait donc augmenter rapidement

Afin de valider l'hypothèse de ce comportement, une étude turbidimétrique a été réalisée sur deux systèmes connus, l'un impliquant un composé ionique et l'autre un polymère : NaCl dans l'eau à 30°C et l'acétate de cellulose dans le THF à 25°C. Les résultats sont présentés dans la Figure 3. 2. Le comportement attendu a été confirmé avec l'étude de la solubilité de NaCl dans l'eau. La turbidité est restée parfaitement constante à une valeur faible (2,00 NTU) puis a augmenté rapidement à partir de 38 g de NaCl pour 100 g d'eau. Cette valeur est en accord avec celle donnée par Apelbat et Korin (1998) [166] citée dans le Handbook of Chemistry and Physics (36,1 g de NaCl dans 100 cm³ d'eau à 30°C). Le principe est alors validé pour la dissolution d'un sel dans l'eau.

Dans le cas d'un polymère, la dissolution de l'acétate de cellulose dans le THF suit une tendance linéaire légèrement croissante. Néanmoins, cette augmentation peut être considérée comme négligeable quand on la rapporte à l'échelle complète de la turbidité (1 – 1000 NTU). Dans le cas de la dissolution de l'acétate de cellulose dans le THF, le changement n'a pas pu être atteint car la solution est devenue trop visqueuse pour être agitée empêchant l'homogénéisation du système. Néanmoins, le principe peut aussi être validé pour la dissolution d'un polymère.

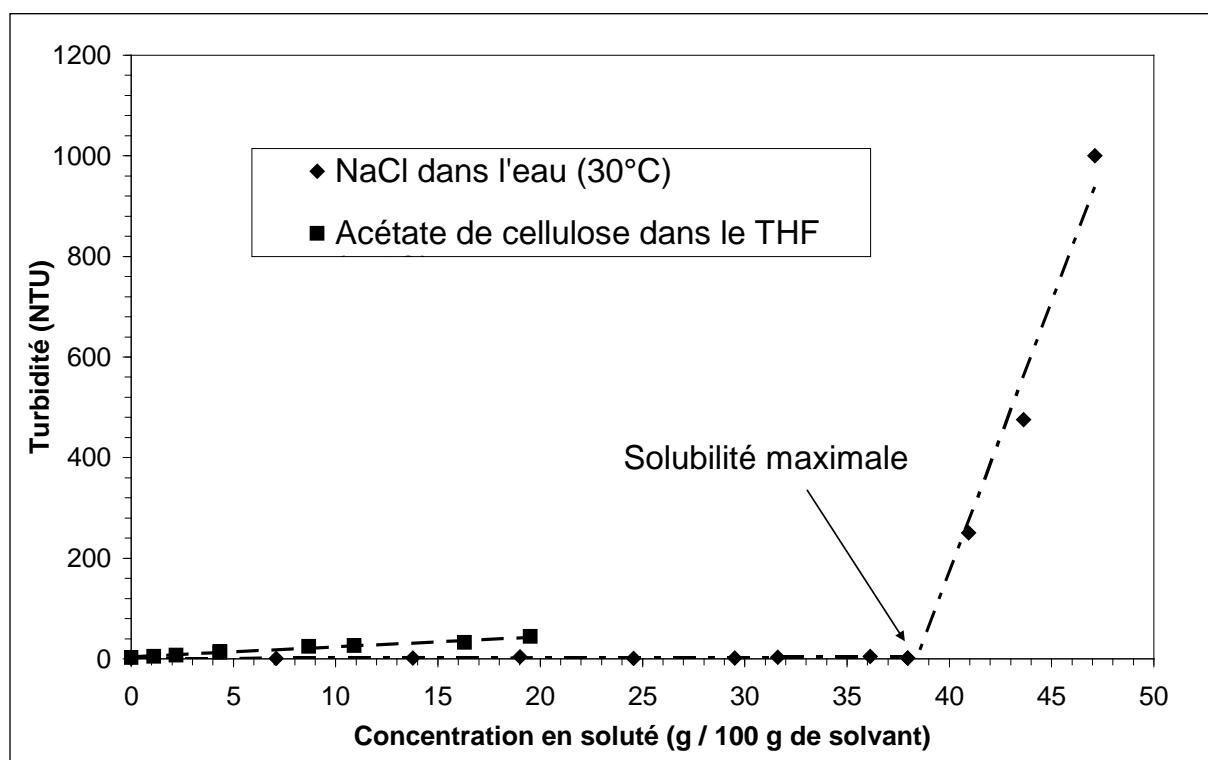


Figure 3. 2 : Turbidité en fonction de la concentration de soluté : NaCl dans l'eau et acétate de cellulose dans le THF.

Dans la deuxième partie de l'étude, la mesure de l'influence de l'eau sur la dissolution de la cellulose dans le liquide ionique a été réalisée suivant le protocole décrit dans la partie expérimentale (Cf. p. 149)

L'ajout d'un non-solvant dans un système où la cellulose est parfaitement dissoute perturbe la solvation du polymère. La turbidité devrait rester constante et faible tant que la cellulose est toujours dissoute dans le liquide ionique. Lorsque la quantité maximale d'eau est atteinte, la cellulose devrait commencer à précipiter et donc la turbidité devrait augmenter fortement. Elle devrait se stabiliser lorsque toute la cellulose aura précipité.

Les tests ont été réalisés à 3 températures (85, 90 et 95°C) et à 3 concentrations (0,5, 1 et 2 g de cellulose dans 100 g de liquide ionique).

Afin de s'assurer que l'augmentation de la turbidité n'est due qu'à la précipitation de la cellulose, la turbidité d'un système liquide ionique / eau a été mesurée (Figure 3. 3).

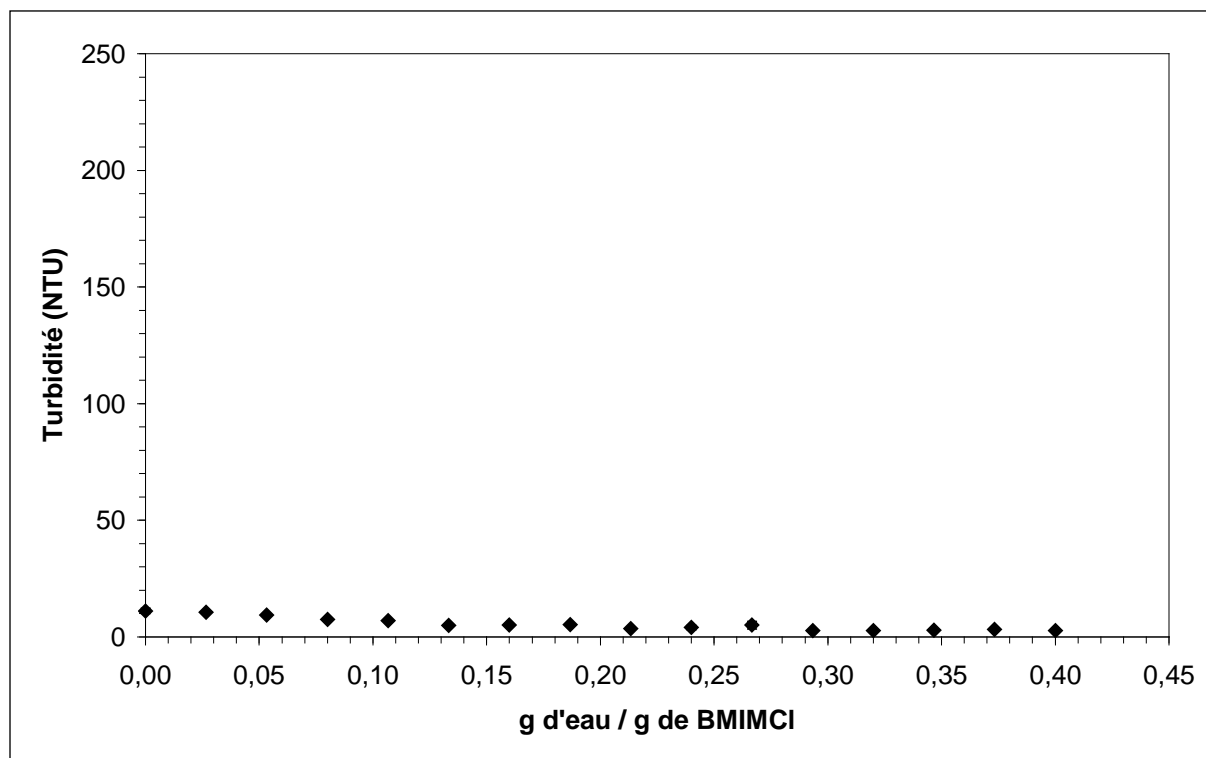


Figure 3. 3 : Influence de l'ajout d'eau sur la turbidité de BMIMCl.

L'ajout d'eau dans BMIMCl n'induit pas une augmentation de la turbidité. La turbidité a même tendance à diminuer. Ce phénomène s'explique par le fait que l'eau dilue le liquide ionique et le rend ainsi limpide. Les résultats issus de la Figure 3. 3 nous permettent de conclure que l'augmentation de la turbidité lors de l'ajout d'eau dans une solution de cellulose dans BMIMCl ne serait due qu'à la précipitation de la cellulose.

Après avoir présenté le principe des deux études turbidimétriques et leur validation, nous allons les utiliser pour déterminer la solubilité maximale de la cellulose dans BMIMCl et l'influence de l'eau sur cette dissolution.

1.2 Solubilité maximale de la cellulose dans le BMIMCl

La solubilité de la cellulose dans le BMIMCl a été étudiée en utilisant la méthode turbidimétrique décrite précédemment.

L'étude a été réalisée dans les conditions suivantes :

- *Dissolution dans des vials d'environ 15 ml,*
- *Température de mélange : 90°C,*
- *Ajout de cellulose : 10-20 mg par ajout,*
- *Agitation à l'aide d'un barreau aimanté,*
- *Mesure turbidimétrique toutes les 15 minutes environ.*

Les résultats sont reportés dans un graphique représentant la turbidité (en NTU) en fonction de la concentration de la cellulose dans le BMIMCl exprimée en grammes de cellulose pour 100 grammes de BMIMCl (Figure 3. 4).

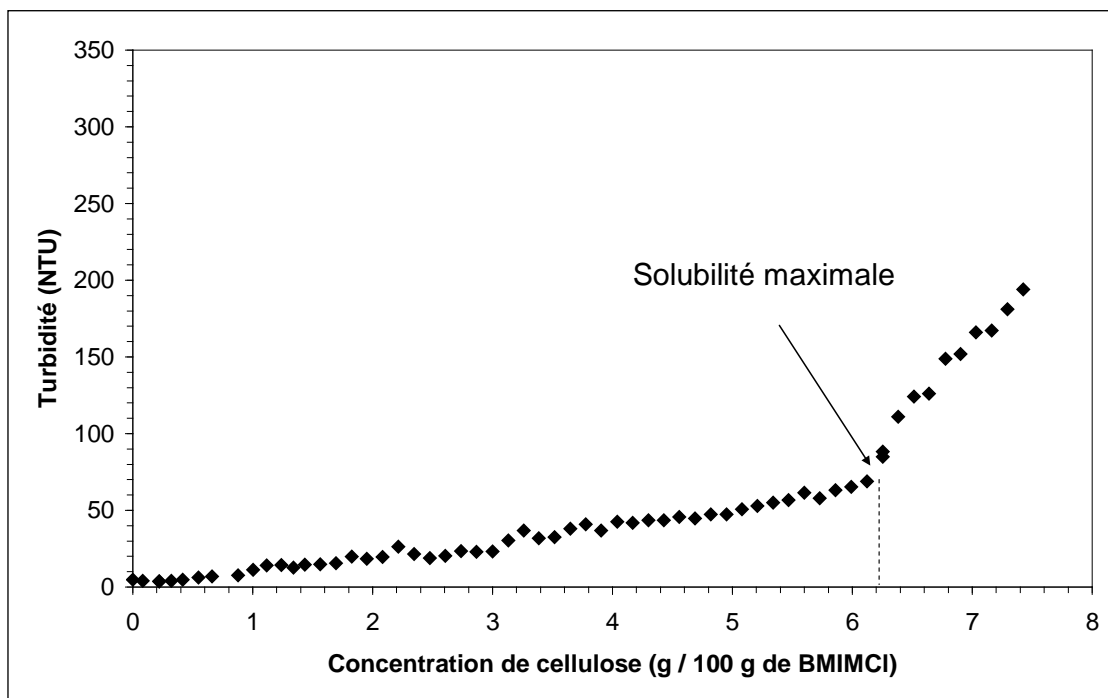


Figure 3. 4 : Etude turbidimétrique de la solubilité de la cellulose dans le BMIMCl à 90°C

La turbidité du système cellulose / BMIMCl augmente légèrement pour les faibles concentrations de cellulose. Elle reste néanmoins faible (la limite de détection du turbidimètre est de 1000 NTU). Ce comportement est le même que celui observé dans le cas de la dissolution de l'acétate de cellulose dans le tétrahydrofurane. En revanche, la turbidité augmente fortement à partir de 6,2 g de cellulose pour 100 g de BMIMCl. Ce changement de pente révèle le maximum de solubilité de la cellulose dans BMIMCl. Ce comportement est le même que celui observé à la limite de solubilité du chlorure de sodium dans l'eau. Nous pouvons donc conclure :

La solubilité maximale de la cellulose dans BMIMCl à 90°C est de 6,2 g de cellulose dans 100 g de BMIMCl.

Cette valeur est en accord avec celles données par Swatloski et coll. [21, 103] (11.1 g/100 g de BMIMCl à 100°C et 3.1 g/100 g de BMIMCl à 70°C) ainsi que celle de Schluffer et coll. [102] (6,38 g/100 g de BMIMCl à 80°C).

De ce fait, lorsque nous étudierons la fonctionnalisation de la cellulose dans BMIMCl, nous pourrions travailler avec une concentration de cellulose maximale de 6 g pour 100 g de BMIMCl. Toutefois, afin d'éviter des viscosités trop importantes, nous avons choisi de travailler avec des concentrations moyennes, à savoir 2 g de cellulose pour 100 g de BMIMCl.

Une des limitations de cette étude est l'utilisation de cellulose très peu humide (7% d'humidité mesurée par thermogravimétrie). Dans l'optique d'utiliser des celluloses à teneur en humidité plus élevée, il est important d'étudier l'influence de l'eau dans la dissolution de la cellulose dans BMIMCl. En effet, industriellement, la cellulose est séchée avant commercialisation. Savoir estimer l'humidité maximale à laquelle la cellulose peut être solubilisée dans BMIMCl permettrait de s'affranchir de cette étape de séchage énergétiquement et économiquement coûteuse.

1.3 Influence de l'eau sur la solubilité de la cellulose dans BMIMCl

En raison du nombre important de groupements hydroxyles le long de la chaîne polymérique, la cellulose est un composé hydrophile. En conditions normales de stockage au laboratoire, elle possède un taux d'humidité compris entre 6 et 8%. Les questions que nous pouvons nous poser sont les suivantes :

- *Cette quantité d'eau est-elle un inconvénient lors de la dissolution de la cellulose dans BMIMCl ?*
- *Pour une concentration choisie de cellulose dans le liquide ionique, quelle est la quantité d'eau maximale que peut contenir le système ?*

- *Pour une solution de cellulose dans BMIMCl, quelle est la quantité d'eau minimale à ajouter pour régénérer la cellulose ?*

L'étude turbidimétrique réalisée sur le ternaire cellulose, eau, BMIMCl permet de répondre à ces questions. Le protocole utilisé pour cette étude est décrit brièvement ci-dessous et en intégralité dans la partie expérimentale de ce manuscrit.

L'étude a été réalisée dans les conditions suivantes :

- *Concentration de cellulose dans BMIMCl : 0,5, 1 et 2 g de cellulose pour 100 g de BMIMCl,*
- *Températures : 85, 90 et 95°C,*
- *Triplicat pour chaque conditions opératoires,*
- *Utilisation de vials d'environ 15 ml,*
- *Ajout d'eau : 100 ou 200 μ l par ajout,*
- *Agitation à l'aide de barreau aimanté,*
- *Mesure turbidimétrique toutes les 15 minutes environ.*

Pour chaque condition opératoire, des graphiques représentant la valeur de la turbidité en fonction de l'ajout d'eau (exprimé en grammes d'eau par gramme de liquide ionique) sont réalisés. Les courbes obtenues pour une température de 95°C sont rassemblées dans la Figure 3. 5. Chaque colonne de la Figure 3. 5 représente une concentration en cellulose dans le liquide ionique. Les trois exemples dans chaque colonne représentent des triplicats de la même expérience. Nous remarquons que la troisième partie de chaque courbe ne suit pas la tendance linéairement stable attendue mais croît légèrement. Cette différence peut s'expliquer par la formation d'agrégats non prévue dans les hypothèses avancées.

Une linéarisation des deux premières portions du graphique et le calcul de leur point d'intersection permettent de déduire la quantité maximale d'eau dans le milieu avant précipitation de la cellulose. A partir des équations obtenues, une résolution simultanée permet de trouver le point d'intersection. Cette méthode peut s'apparenter à la « méthode des tangentes ». Les valeurs moyennes de ces points sont regroupées dans le Tableau 3. 3.

Tableau 3. 3 : Quantité d'eau maximale avant précipitation pour chaque température et chaque concentration

Température	0,5 g de cellulose dans 100 g de BMIMCl	1 g de cellulose dans 100 g de BMIMCl	2 g de cellulose dans 100 g de BMIMCl
95°C	0,1967	0,1872	0,1614
90°C	0,2934	0,2702	0,2120
85°C	0,2122	0,1851	0,2599

Nous remarquons que la quantité d'eau maximale dans le milieu avant précipitation suit une tendance linéaire pour les températures 90 et 95°C. L'étude à 85°C ne suit pas la même tendance. Le point pour 2 g de cellulose pour 100 g de BMIMCl est aberrant et aucune explication ne peut être donnée. Pour 90 et 95°C, nous pouvons tracer un graphique représentant la concentration de la cellulose en fonction de la quantité d'eau maximale et prolonger les droites obtenues (Figure 3. 6).

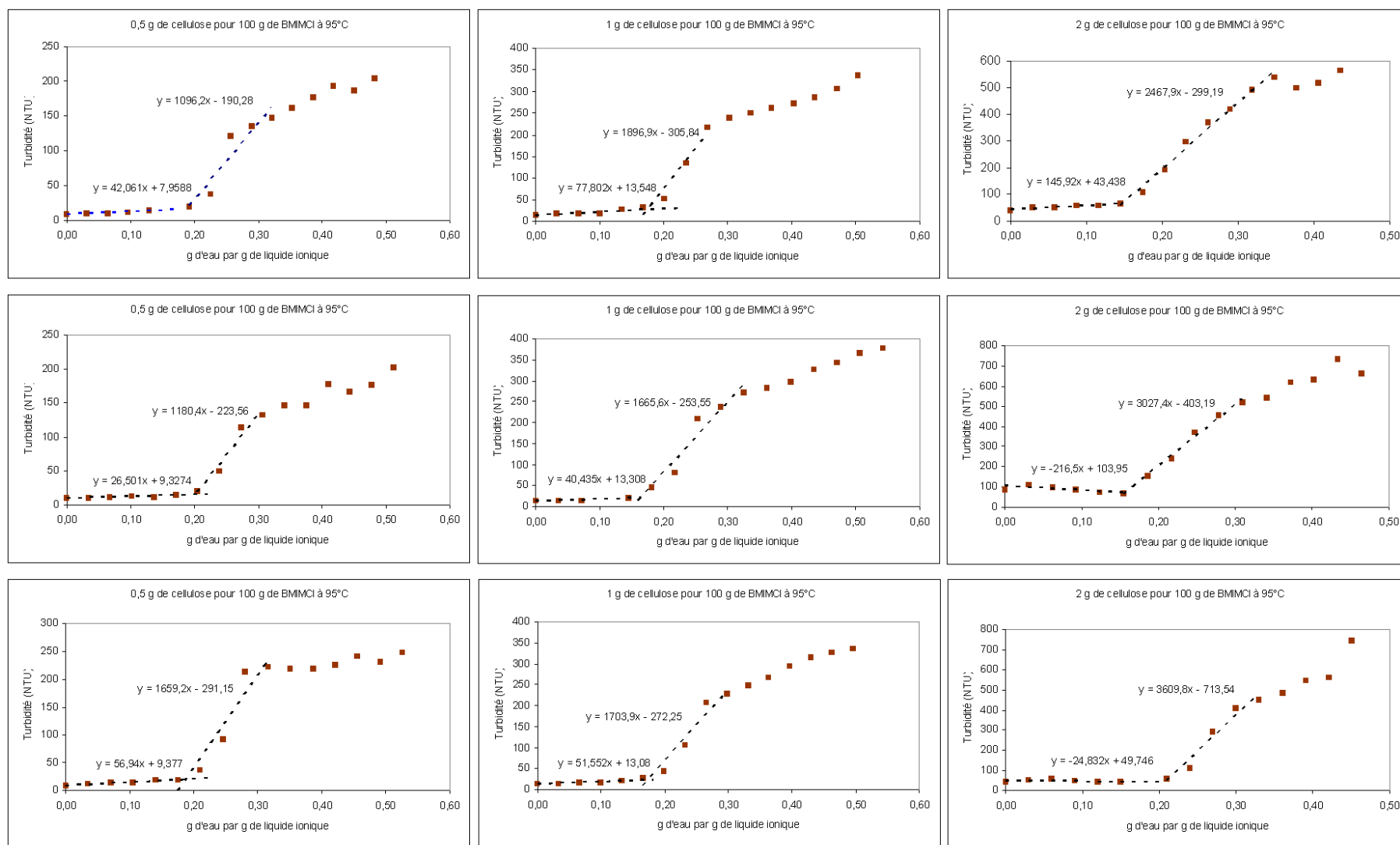


Figure 3. 5 : Evolution de la turbidité en fonction de la quantité d'eau ajoutée

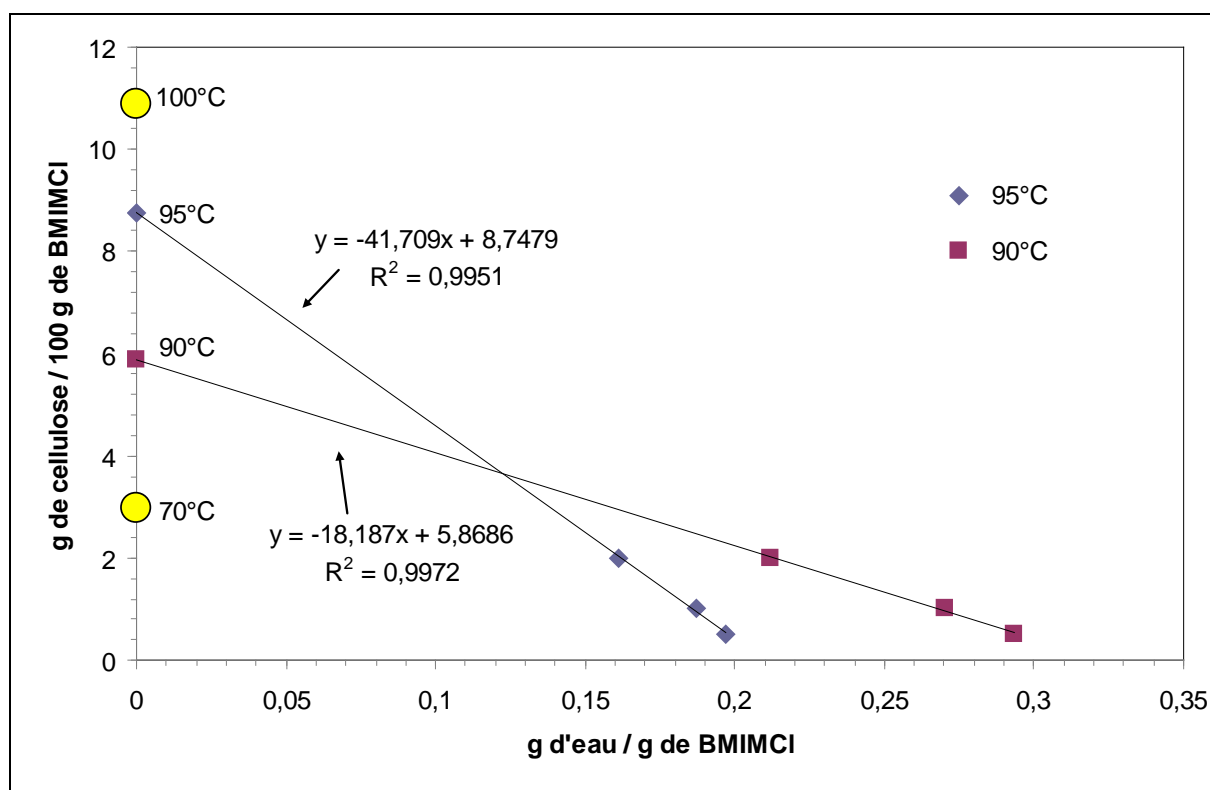


Figure 3. 6 : Comportement linéaire de la cellulose en solution dans BMIMCl en fonction de la quantité maximale d'eau pour chaque température. Les cercles représentent des valeurs reportées par Swatloski et coll (2002) [21].

Le point d'intersection des droites avec l'axe des ordonnées représente la concentration de cellulose dans BMIMCl à chaque température pour une quantité d'eau nulle. Cela représente la solubilité maximale théorique de la cellulose dans BMIMCl pour chaque température dans des conditions anhydres. Cette valeur ne peut s'obtenir que par élimination de l'eau après dissolution parce que les conditions anhydres ne sont pas favorables à la bonne dissolution de la cellulose à cause du phénomène d'hornification de la cellulose. La solubilité théorique maximale de la cellulose à 95°C est de 8,75 g / 100 g de BMIMCl et 5,87 g / 100 g de BMIMCl à 90°C. La légère différence entre cette dernière valeur et la valeur obtenue dans le paragraphe précédent peut s'expliquer par l'incertitude de l'extrapolation numérique.

Les valeurs trouvées par cette méthode turbidimétrique sont en accord avec celles reportées par Swatloski et coll. (2002) [21]. Si nous traçons l'évolution de la solubilité de la cellulose en fonction de la température (Figure 3. 7), nous observons une tendance non linéaire typique du comportement d'un soluté dans un solvant.

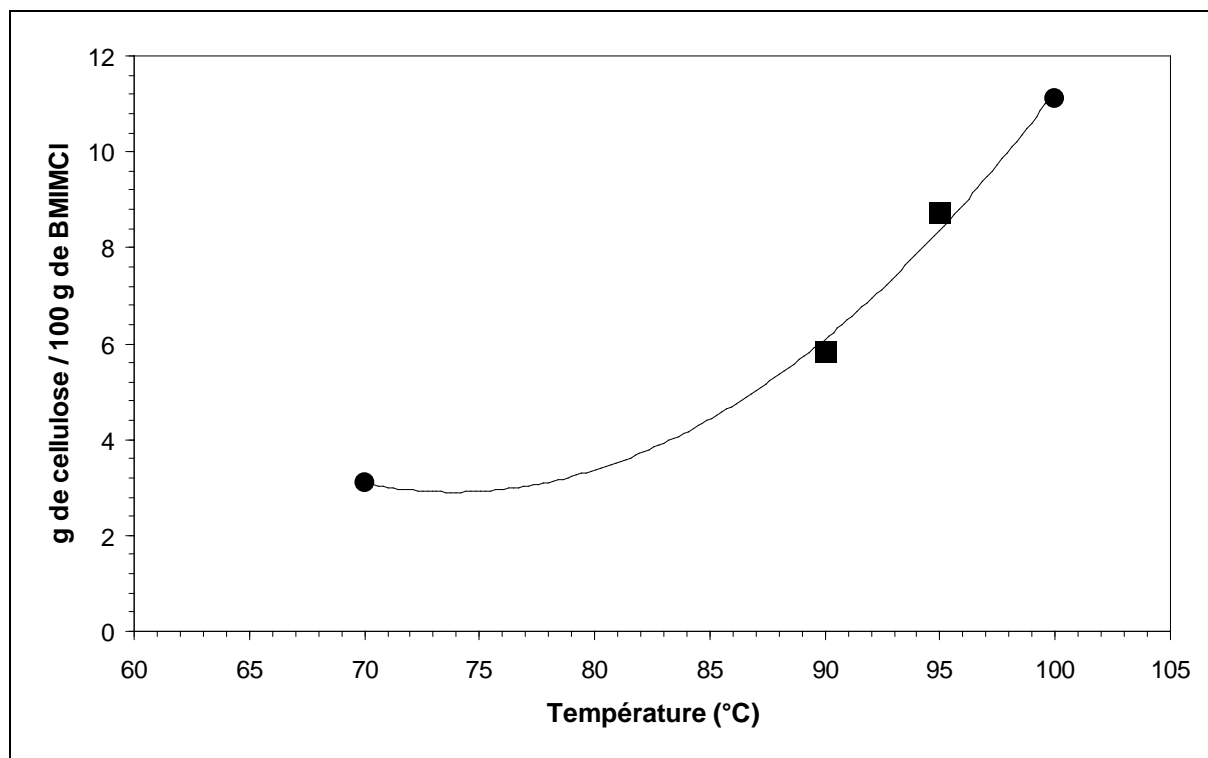


Figure 3. 7 : Evolution de la solubilité de la cellulose dans BMIMCl en fonction de la température. Les carrés représentent les valeurs expérimentales, les cercles sont les valeurs reportées par Swatloski et coll. (2002) [21].

Dans la suite de ce paragraphe, des solutions de 2 g de cellulose dans 100 g de BMIMCl seront utilisées pour la fonctionnalisation de la cellulose. Dans le cas de ces solutions, la quantité maximale d'eau permettant la solubilisation de la cellulose dans BMIMCl est de 0,21 g d'eau / g de BMIMCl à 90°C et 0,16 g d'eau / g de BMIMCl à 95°C. Comme les solutions contiennent 100 g de BMIMCl, la quantité d'eau maximum avant précipitation est de 21 g à 90°C et 16 g à 95°C. Cela signifie que la cellulose peut posséder un taux d'humidité de 1050% à 90°C (21 g d'eau pour 2 g de cellulose) et de 800% à 95°C (16 g d'eau pour 2 g de cellulose).

Dans ce paragraphe, nous avons mis en évidence la forte dissolution de la cellulose dans BMIMCl et la capacité de ce liquide ionique à dissoudre la cellulose avec un fort taux d'humidité. Les travaux ont fait l'objet d'une publication dans le journal *Cellulose* [167]. Dans la suite de ce chapitre, nous allons étudier la fonctionnalisation de la cellulose dans BMIMCl.

2 Estérification de la cellulose par un acide gras

Dans le chapitre précédent, la réaction d'estérification de la cellulose par un acide carboxylique gras a été étudiée dans un système hétérogène utilisant le CO₂ supercritique en tant que milieu réactionnel. Le degré de substitution maximal avec un agent estérifiant en C8 a été de $7,4 \cdot 10^{-3}$. Afin d'améliorer le greffage des chaînes grasses sur la cellulose, la réaction d'estérification est menée dans des conditions homogènes en utilisant le BMIMCl en tant que solvant de la réaction (Figure 3. 8).

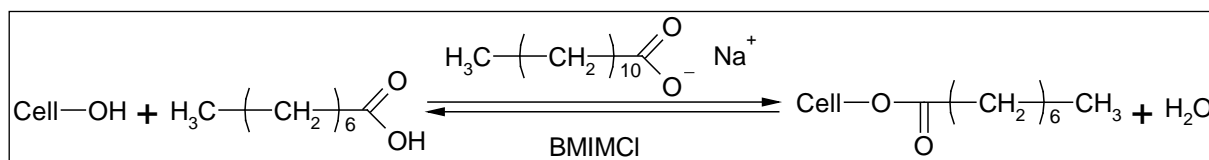


Figure 3. 8 : Réaction d'estérification de la cellulose dans le BMIMCl

Dans ce paragraphe, les composés suivants ont été utilisés (Tableau 3. 4) :

Tableau 3. 4 : Produits utilisés pour l'estérification de la cellulose par l'acide carboxylique dans le BMIMCl

	Fournisseur	CAS	Caractéristiques
BMIMCl	Solvionic	79917-90-1	Pureté 98%
α -Cellulose	Aldrich	9004-34-6	DP moyen = 1000 Humidité 7%
Acide octanoïque	Aldrich	124-07-2	Pureté 99%
Laurate de potassium	Synthétisé dans le laboratoire*	10124-65-9	Protocole ci-dessous

* Cf. partie expérimentale p.141

2.1 Essais préliminaires

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le CO_2 supercritique interagissait très fortement avec l'acide octanoïque bloquant la réactivité de ce dernier. Avant de réaliser les réactions d'estérification de la cellulose dans BMIMCl, nous avons donc étudié les possibles interactions entre l'acide octanoïque et le BMIMCl ainsi que celle du laurate de potassium avec le liquide ionique. Pour cela, nous avons réalisé des spectres IR de l'acide octanoïque, du laurate de potassium et du BMIMCl et de leur mélange. Les spectres sont présentés en Figure 3.9

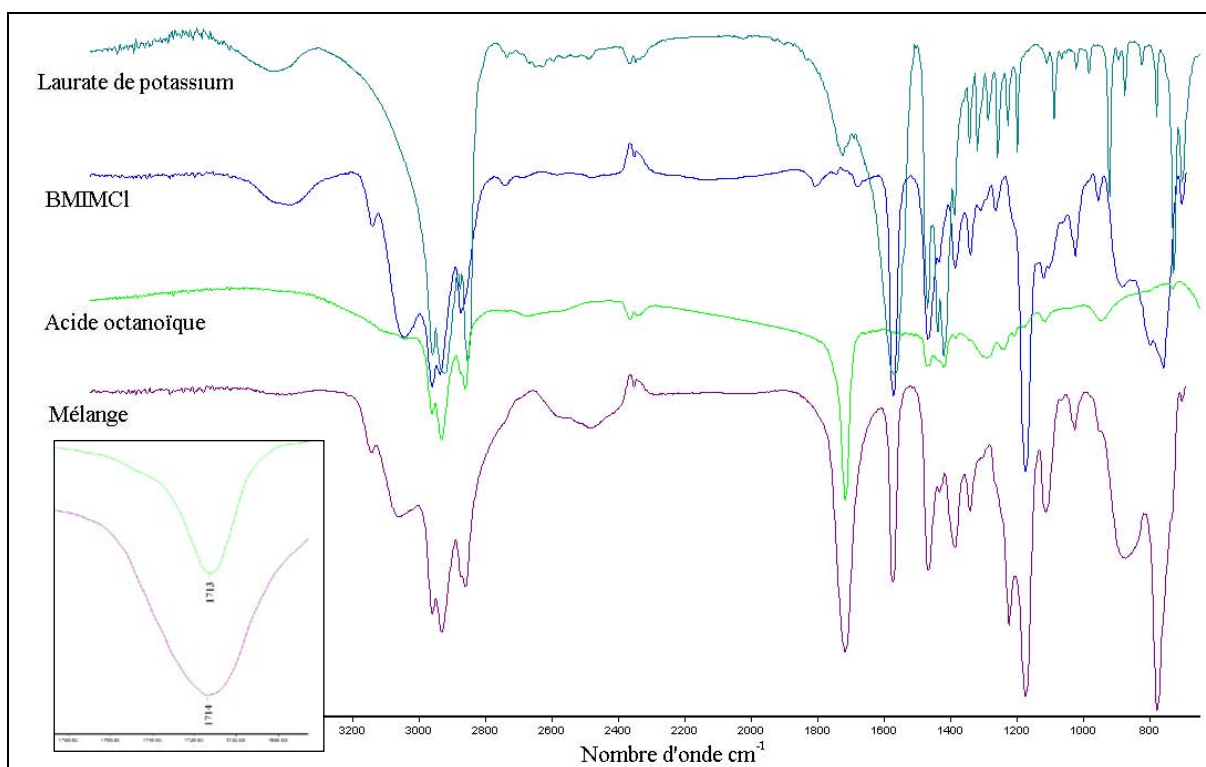


Figure 3.9 : Spectre IR du laurate de potassium, de l'acide octanoïque, du BMIMCl et de leur mélange. à gauche, zoom autour de la zone de la bande C=O (environ 1715 cm^{-1})

Nous remarquons que la bande IR caractéristique de l'élongation du C=O du laurate de potassium à 1560 cm^{-1} est superposée à celle caractéristique de l'élongation N-H de l'amine du liquide ionique. De plus, le laurate étant utilisé en très faible quantité par rapport au liquide ionique, son spectre est dilué dans celui du mélange. Nous ne pouvons pas conclure sur une éventuelle interaction entre le laurate de potassium et le BMIMCl.

En revanche, dans le cas de l'acide, nous n'observons pas de déplacement de la bande d'élongation du C=O. Pour rappel, le déplacement observé dans le cas de l'interaction du CO₂ supercritique sur l'acide octanoïque était de 11 cm⁻¹. Nous concluons donc qu'il n'y a pas d'interaction entre le BMIMCl et l'acide octanoïque.

L'observation de l'absence d'interaction négative entre le BMIMCl et l'acide octanoïque, nous permet donc de réaliser une étude concernant la réaction d'estérification de la cellulose en phase homogène.

2.2 Réactions

La réaction d'estérification de la cellulose par l'acide octanoïque est réalisée dans un réacteur contenant un agitateur mécanique et un réfrigérant suivant le protocole décrit dans la partie expérimentale p. 151.

Les premières conditions opératoires choisies sont les suivantes :

- *Concentration de cellulose = 2 g m.s.* de cellulose à 7% d'humidité pour 100 g de BMIMCl,*
- *Acide octanoïque = 10 éq par OH, Laurate de potassium = 0,01 éq par OH,*
- *Température de réaction = 125°C,*
- *Durée de réaction = 3 heures,*
- *Agitation = 500 tr/min,*
- *Précipitation dans l'éthanol, lavage à l'éthanol sur le filtre, extraction à l'aide d'un soxhlet à l'éthanol pendant 6 heures,*
- *Séchage à l'étuve à 103°C pendant plusieurs heures.*

Après réaction le solide précipité possède un aspect totalement différent de celui de la cellulose de départ. Il est dur et dense alors que la cellulose utilisée est fibreuse et peu dense. Ce phénomène a déjà été observé dans la littérature dans le cas de la régénération de la cellulose après dissolution dans le BMIMCl. La dissolution de la cellulose entraîne la rupture des liaisons hydrogènes et la fusion apparente des fibres de cellulose entre elles. Nous obtenons alors un matériau aggloméré formant une macrostructure homogène [21].

Les analyses élémentaires des solides obtenus montrent la présence d'atomes d'azote (Tableau 3. 5). Ils ne peuvent provenir que de la présence résiduelle de molécule de BMIMCl dans le solide.

Tableau 3. 5 : Comparaison des analyses élémentaires (moyenne sur deux analyses) de la cellulose et du produit de réaction.

	Cellulose avant réaction	Solide après réaction
%C	42,17	45,87
%H	5,99	6,68
%N	0,00	1,30

Cette quantité d'azote dans le solide peut être exprimée en quantité de BMIMCl. Nous savons que l'azote représente 16,1% de la masse du BMIMCl (de formule brute $C_8H_{15}ClN_2$). Nous en concluons que le solide précipité contient 8,07% de BMIMCl.

Afin d'éliminer le liquide ionique résiduel, le solide a été extrait à l'éthanol à l'aide d'un extracteur (ASE : Accelerated Solvent Extractor). Une étude complète de l'influence de la méthode de lavage est réalisée. Dans cette étude, le soxhlet et l'appareil ASE sont comparés pour leur efficacité à éliminer les traces de liquides ioniques et d'acide octanoïque. Les deux installations sont basées sur le même principe d'extraction solide-liquide. Dans le cas du soxhlet, le solvant et le solide sont en contact à pression ambiante et une température proche de l'ébullition du solvant. Dans l'appareil ASE, le liquide est porté à une température et une pression plus élevée (pour notre étude 120°C et 100 bars).

Des analyses élémentaires ont été réalisées sur le solide issu de la même synthèse mais lavé de deux manières différentes : soxhlet et ASE.

Tableau 3. 6 : Comparaison des deux méthodes de purification basée sur l'analyse élémentaire du produit de réaction.

	Soxhlet	ASE
%C	45,87	43,44
%H	6,68	5,88
%N	1,30	0,00

Nous constatons que la présence d'azote dans le solide est minimisée après lavage par ASE. Cette technique est donc plus efficace que le soxhlet. De plus, elle est beaucoup plus rapide : un cycle ne dure que quelques minutes et moins de quatre cycles sont nécessaires. Une étude des liquides de lavage suggère qu'à partir de deux lavages, les solides ne possèdent plus d'acide octanoïque (Figure 3. 10). Les courbes représentent les spectres IR des vials de lavage successifs. Nous remarquons la disparition de la bande C=O acide à 1710 cm^{-1} à partir du deuxième lavage.

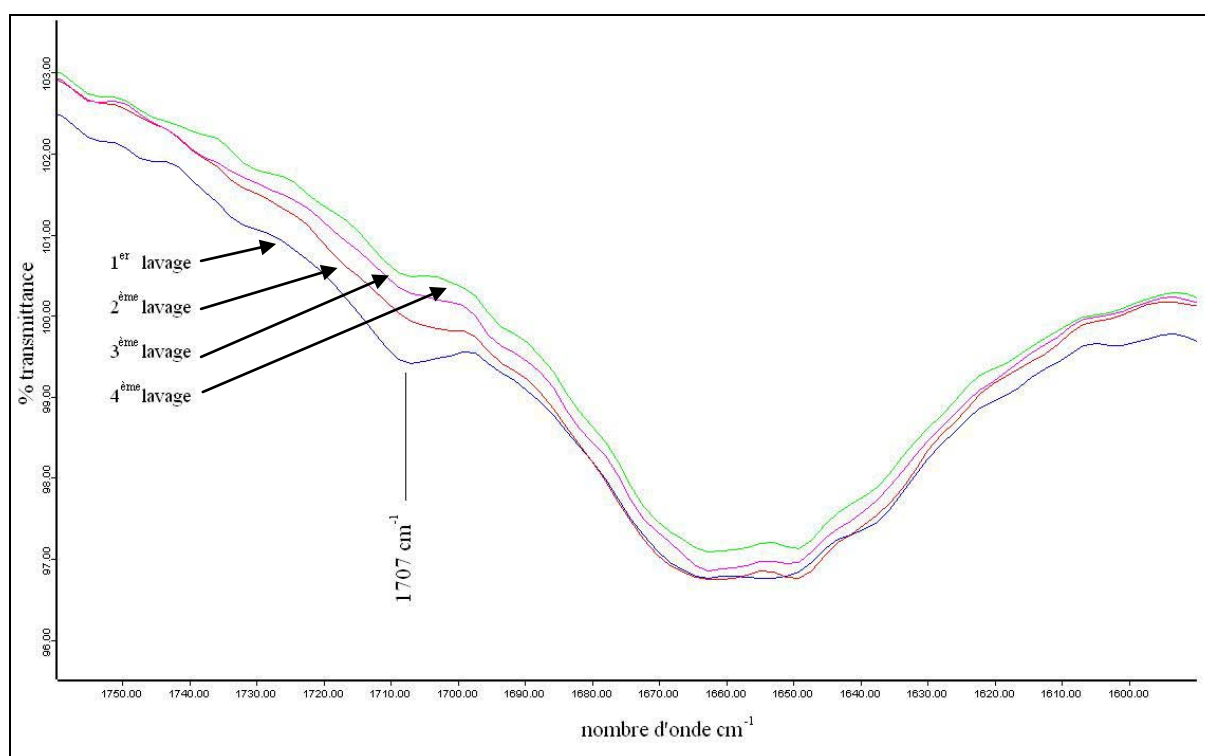


Figure 3. 10 : Spectres IR des solvants des lavages issus des purifications successives réalisées avec l'appareil ASE à l'éthanol.

L'ASE permettant d'obtenir des meilleurs résultats que le soxhlet, nous le retiendrons par la suite pour les études fondamentales. **Selon les résultats de cette étude concernant la méthode de purification, le lavage des solides est réalisé par 4 cycles d'ASE à éthanol.**

Les conditions retenues sont donc les suivantes :

- *Concentration de cellulose = 2 g m.s.* de cellulose à 7% d'humidité pour 100 g de BMIMCl,*
- *Acide octanoïque = 10 éq par OH, Laurate de potassium = 0,01 éq par OH,*
- *Température de réaction = 125°C,*
- *Durée de réaction = 3 heures,*
- *Agitation = 500 tr/min,*
- *Filtration, lavage à l'éthanol sur le filtre et purification à l'aide d'un appareil ASE à l'éthanol (4 cycles à 120°C et 100 bars),*
- *Séchage à l'étuve à 103°C pendant plusieurs heures.*

Sous ces conditions opératoires, nous avons réalisé 4 expériences afin de caractériser les esters gras de cellulose formés et la reproductibilité des expériences. Les principales caractéristiques sont présentées dans le Tableau 3. 7, la Figure 3. 11, la Figure 3. 12 et la Figure 3. 14.

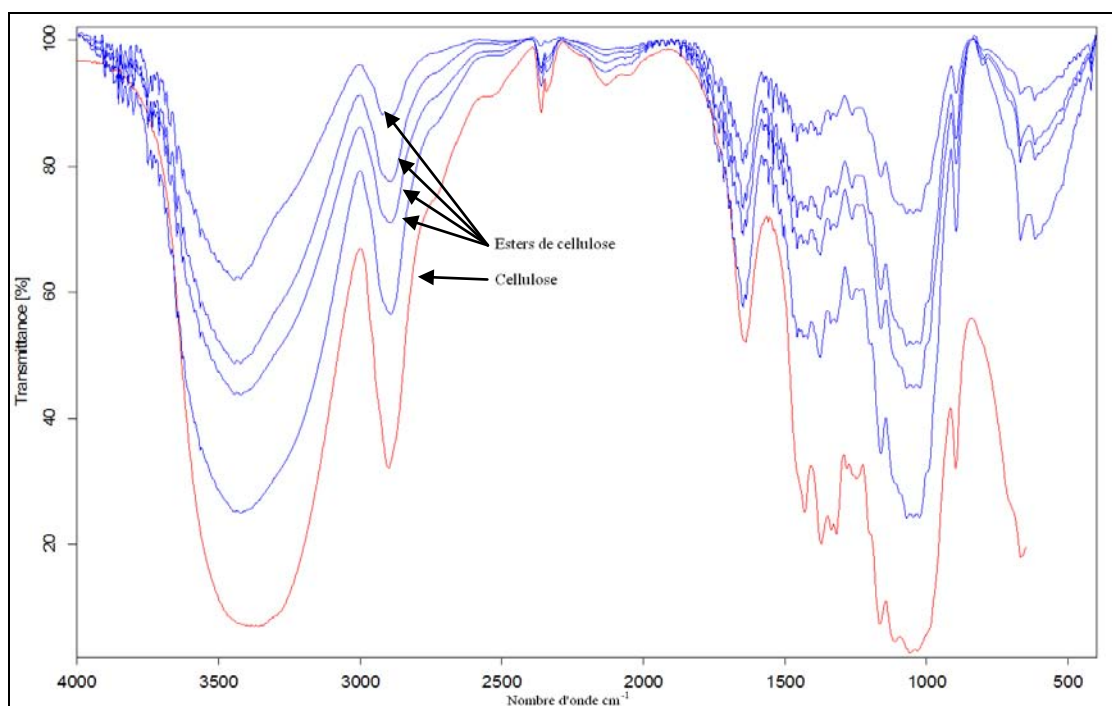


Figure 3. 11 : Spectres IR des solides obtenus dans les conditions de l'étude préliminaires.

Dans la Figure 3. 11, nous remarquons qu'il n'y pas de différence entre le spectre de la cellulose et celui des quatre expériences réalisées dans les conditions opératoires de l'étude préliminaire. Ce cas de figure est le même que celui observé dans le chapitre 2. Le degré de substitution de la cellulose est trop faible pour faire apparaître la bande C=O ester. Nous

avons donc déterminé le DS par la méthode de transestérification avec le TMSH [168]. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3. 7.

Tableau 3. 7 : Résultat d'analyse élémentaire et de DS pour les esters de cellulose synthétisés à 125°C (10 éq/OH d'acide octanoïque, 10⁻² éq/OH de laurate de potassium, 2 g de cellulose pour 100 g de BMIMCl, 3 h)

Essai n°	T (°C)	Masse solide (g base m.s.)		%C	%H	%N	DS			IR
		introduite	récupérée				C8 (10 ⁻²)	C12 (10 ⁻⁵)	Total (10 ⁻²)	
13	125	2	1,53	43,44	5,88	0,00	1,5	3,4	1,5	nég
14	125	2	1,52	44,47	5,90	0,00	3,6	9,0	3,6	nég
15	125	2	1,58	42,32	7,26	0,00	0,5	2,5	0,5	nég
16	125	2	1,75	44,41	6,87	0,00	0,6	5,6	0,6	nég
Moyenne							1,6	5,1	1,6	
Ecart-type							1,4	2,9	1,4	

Les esters de cellulose synthétisés possèdent des DS bien supérieurs à ceux synthétisés en milieu CO₂ supercritique. Les DS sont 10 fois supérieurs. En revanche, le taux de récupération* des solides est très faible. Il ne dépasse pas les 85%. Cela s'explique par une dégradation de la cellulose dans le BMIMCl dans les conditions opératoires choisies.

Les échantillons obtenus ont été soumis à un traitement en thermopresse à 170°C sous 50 bars (Cf. Partie expérimentale p.159). Par ce traitement, des matériaux thermoplastiques ont été obtenus (Figure 3. 12).

*taux de récupération : rapport entre la masse de solide récupéré et la masse de solide introduit



Figure 3. 12 : Photo de la cellulose thermopressée (à gauche) et d'un matériau obtenu après thermopressage des esters gras de cellulose synthétisés dans l'essai numéro 14 (à droite)

Ils sont fragiles et cassants, mais cela montre une thermoplasticité certaine des esters gras de cellulose synthétisés. La cellulose ayant subi le même traitement de thermopressage ne présente pas de thermoplasticité (nous obtenons du « papier »). Ce résultat est en contradiction avec la littérature [163] concernant les esters gras de cellulose. En effet, pour un DS de $3,6 \cdot 10^{-2}$, la température de ramollissement constatée normalement est très supérieure à 200°C .

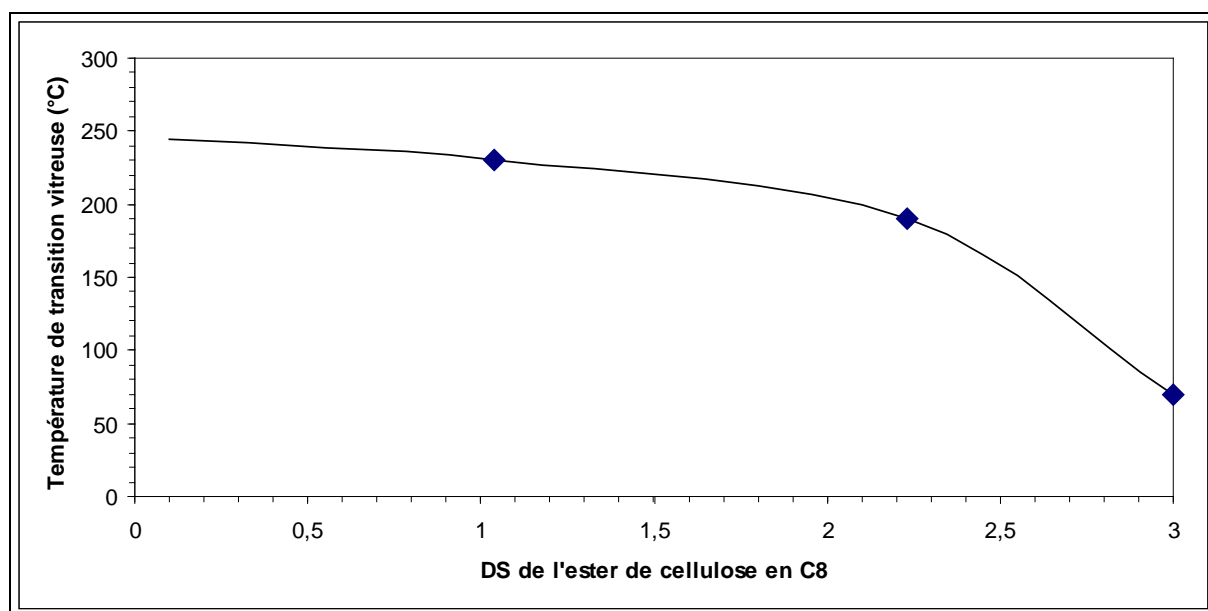


Figure 3. 13 : Température de transition vitreuse de l'ester de cellulose en C8 en fonction du DS déterminé par DMA [163]

On observe que pour des esters gras de cellulose en C8, la température de transition vitreuse d'un composé de DS = 3 est de 70°C, celle d'un composé de DS = 2 d'environ 190°C et pour un DS = 1, cette température remonte à 230°C. Les produits obtenus par estérification dans le liquide ionique et possédant un DS de $3,6 \cdot 10^{-2}$, ont une température de ramollissement équivalente à un ester gras de cellulose en C8 de DS compris entre 2 et 3.

Une étude DMA (Analyse Dynamique Mécanique) a été réalisée sur l'échantillon numéro 14 (Cf. Partie expérimentale p.158).

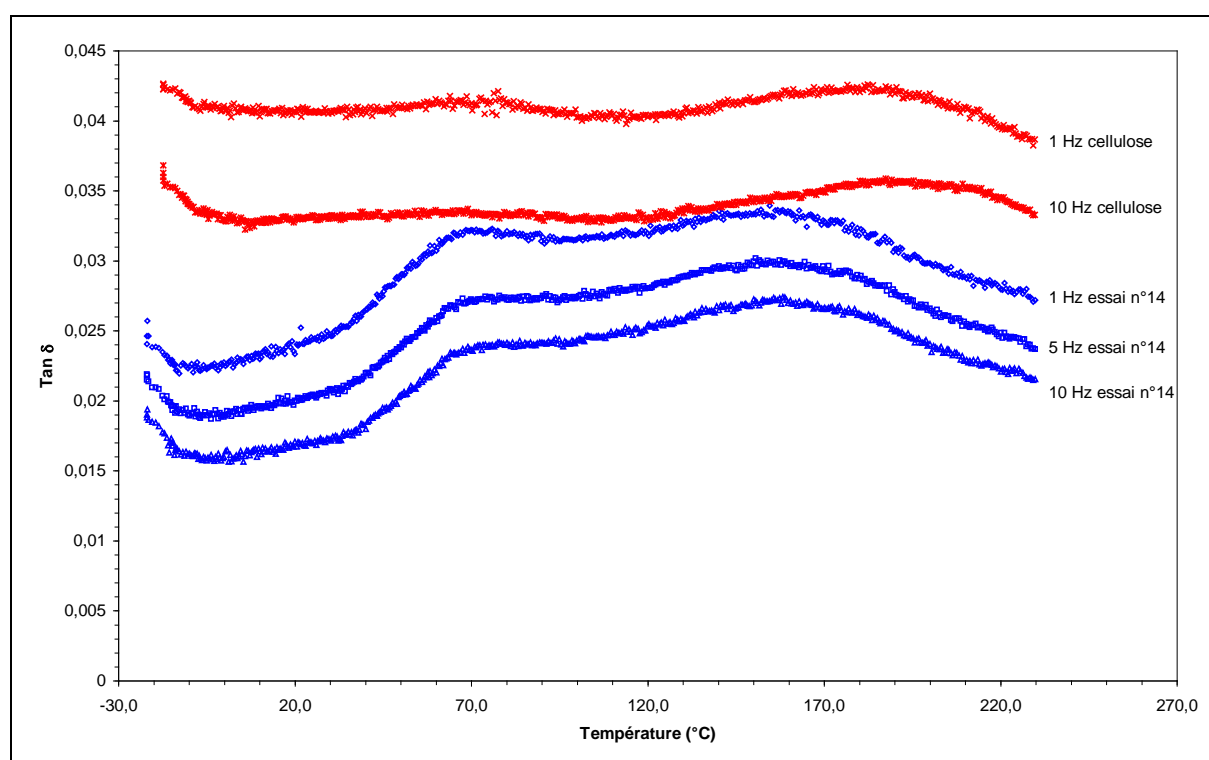


Figure 3. 14 : DMA de l'ester gras de cellulose synthétisé en liquide ionique (expérience 14) et de la cellulose. Les courbes représentent la variation de la tangente de l'angle δ en fonction de la température à différentes fréquence de vibration (en rouge la cellulose, en bleu l'ester de cellulose synthétisé dans l'essai 14).

Nous observons sur la Figure 3. 14 deux transitions thermiques (à 70°C et à 165°C). Nous pouvons constater que la cellulose ne possède pas les transitions thermiques observées pour l'ester gras. Aussi, cela confirme le caractère thermoplastique observé lors du thermopressage de l'ester gras de cellulose de l'expérience 14. Ce caractère thermoplastique inhabituel peut s'expliquer par une homogénéité du greffage des chaînes grasses le long de la cellulose et de la désorganisation de la cellulose après solubilisation dans le BMIMCl. Ces deux phénomènes

sont la conséquence de la dissolution de la cellulose dans le liquide ionique et des conditions opératoires monophasiques.

Remarque : Généralement les transitions thermiques des esters de cellulose sont observées grâce à des études DSC (Differential Scanning Calorimetry). Dans notre cas, ces transitions ne sont pas visibles en DSC à cause de la faible présence d'esters dans les solides synthétisés. Aussi pour atteindre les transitions thermiques il est nécessaire d'appliquer à la fois une contrainte thermique et mécanique sur les échantillons. Seule la DMA permet d'apporter ces deux contraintes.

Des analyses RMN ont été réalisées sur l'échantillon numéro 14. La RMN a pour but de caractériser le greffage des chaînes grasses sur la cellulose (Cf. Partie expérimentale p.154). Les spectres ont été réalisés en phase solide afin d'obtenir des spectres CP-MAS (Cross Polarized – Magic Angle Spinning) ^{13}C -RMN à l'aide d'un appareil Bruker Avance 400WB. Des spectres de la cellulose, de la cellulose régénérée après dissolution dans BMIMCl, d'un ester gras de cellulose de DS = 3 synthétisé dans la pyridine, et l'ester gras de cellulose synthétisé dans l'expérience numéro 14 ont été comparés et sont présentés dans la Figure 3. 15.

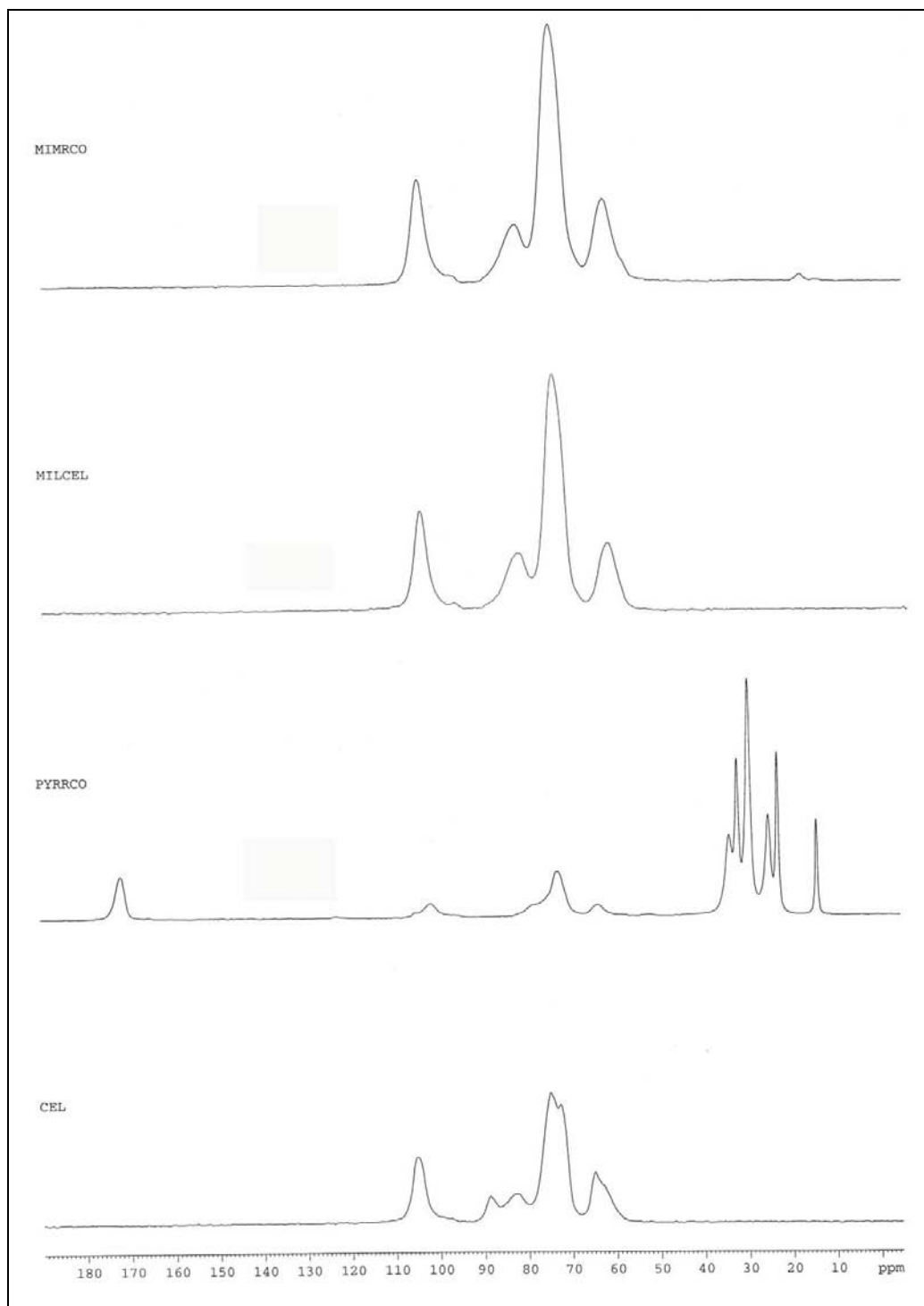


Figure 3. 15 : Spectres RMN solides de la cellulose (CEL), d'un triester de cellulose (PYRRCO), de la cellulose régénérée (MILCEL) et de l'ester de cellulose de l'expérience n°14 (MIMRCO)

Pour la cellulose, les pics caractéristiques sont les suivants (Cf Figure 3. 16 pour la numérotation) :

- à 64 ppm, le carbone n°6,
- entre 70 et 80 ppm, Les carbones n°2, 3 et 4,
- à 88 ppm, le carbone n°4,
- à 105 ppm, le carbone n°5.

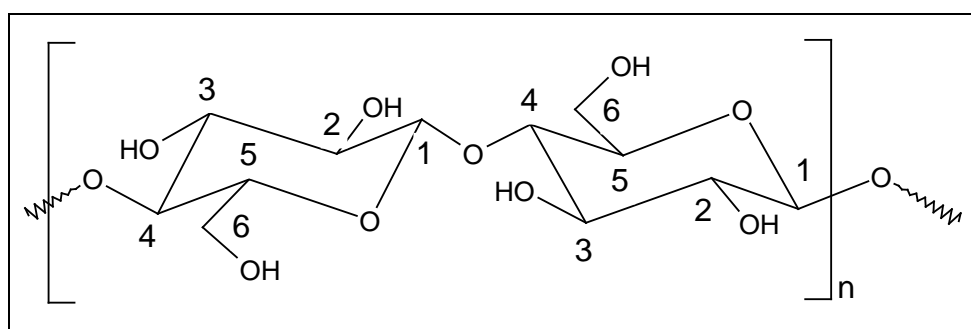


Figure 3. 16 : Numérotation des atomes de carbones dans la cellulose

Le spectre de l'ester de cellulose de DS = 3 présente aussi les spectres de la cellulose mais le signal de ces derniers est beaucoup plus faibles que celui de la chaîne grasse. Les valeurs de déplacements chimiques pour la chaîne grasse sont les suivants :

- entre 14 et 34 ppm, les 7 atomes de carbone constituant la chaîne grasse,
- à 171 ppm, l'atome de carbone impliqué dans la liaison ester.

Le spectre de la cellulose régénérée présente un profil similaire à celui de la cellulose pure mais la résolution des pics est plus grossière. Cela s'implique par la disparition des zones cristallines de la cellulose dans le processus de dissolution dans BMIMCl et de la fusion des chaînes cellulose entre elle. Le spectre de l'ester de cellulose synthétisé dans l'expérience n°14 présente le même profil que celui de la cellulose régénérée pour les atomes de carbone de la chaîne cellulosique. Il présente néanmoins un pic supplémentaire à 18 ppm. Nous attribuons ce pic au greffage de chaînes grasses sur la cellulose. Ce greffage étant très faible, les signaux n'apparaissent que légèrement. Afin de valider la présence de greffage de chaînes grasses, un spectre 2D est réalisé. Le couplage HEPCOR ^1H - ^{13}C permet de mettre en évidence

l'interaction entre les atomes de carbone et ceux d'hydrogène. Un pic apparaît lorsque les carbones et les hydrogènes se situent sur la même molécule. L'interaction est plus forte lorsque les atomes sont proches. Le spectre de l'ester de cellulose synthétisé dans l'expérience n°2 est présenté dans la Figure 3. 17.

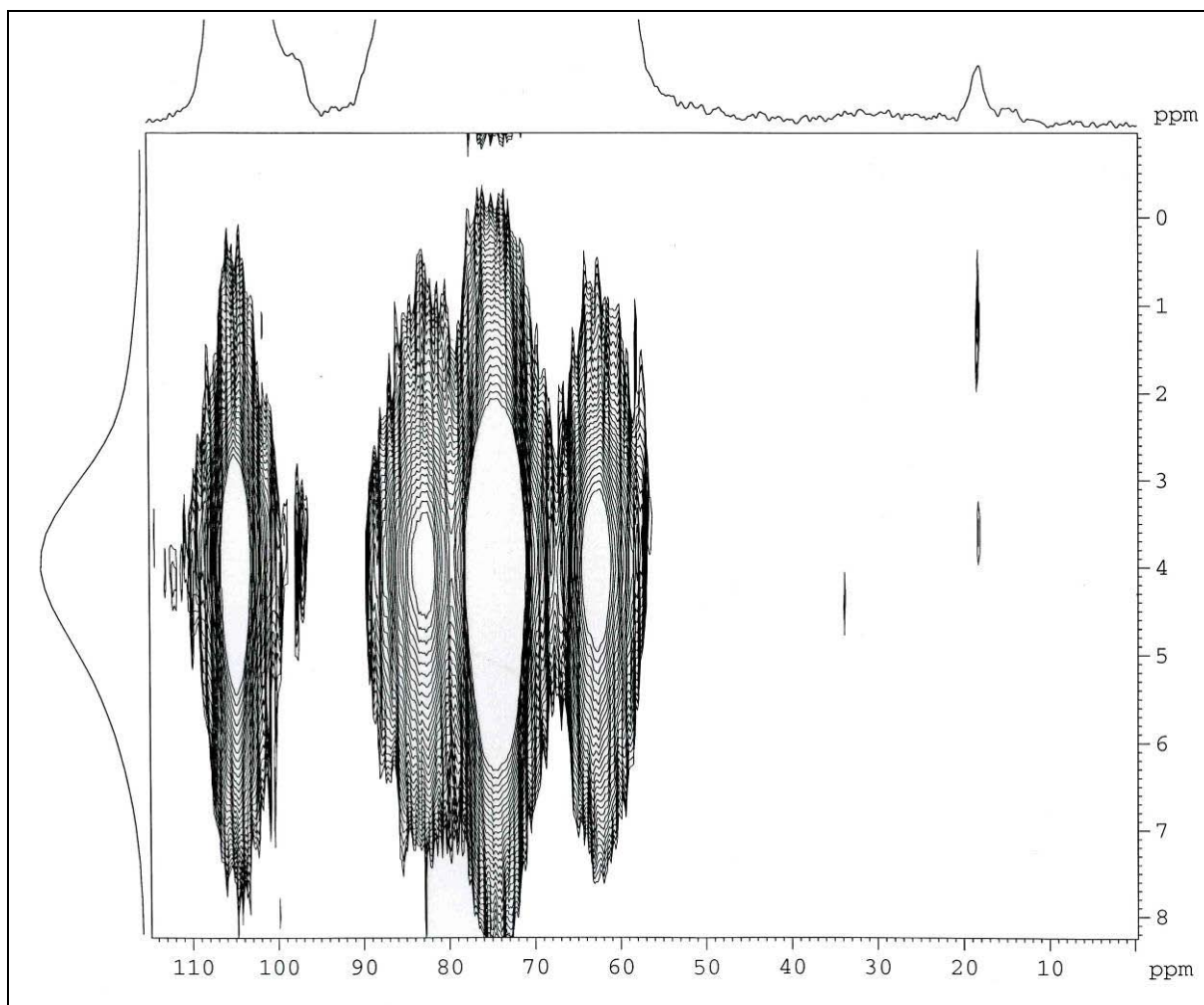


Figure 3. 17 : Spectre 2D de l'expérience n°14 réalisé par couplage HEPCOR ^1H - ^{13}C .

Sur la Figure 3. 17, le spectre RMN ^1H de l'ester gras de cellulose de l'expérience n°14 est représenté sur l'axe des ordonnées alors que le spectre RMN ^{13}C est sur l'axe des abscisses. Sur le spectre RMN du proton, nous observons la présence d'un large pic caractérisant les protons de la cellulose (à environ 3,5 ppm). Ces protons, portés par le cycle anhydroglucose, interagissent fortement avec les carbones ayant un déplacement chimique compris entre 60 et 110 ppm (ceux de la cellulose). Nous observons que le carbone possédant un déplacement chimique à 18 ppm interagit avec des protons de déplacement chimique 1 ppm et 3,5 ppm. Ces interactions donnent deux informations :

- le carbone appartient à un groupement aliphatique,
- ce groupement aliphatique est directement lié à la cellulose par liaison covalente.

Ainsi, nous pouvons conclure à un greffage de chaîne grasse sur la cellulose.

Afin de savoir si le caractère thermoplastique provient du fait d'avoir réalisé l'expérience en liquide ionique et de l'homogénéité du greffage des chaînes grasses le long des chaînes de la cellulose, un essai d'estérification de la cellulose dans un système connu a été réalisé dans les mêmes conditions de réaction. Le système utilisé est le chlorure de lithium dans le *N,N*-diméthylacétamide (LiCl/DMAc). Ce système est connu pour solubiliser la cellulose et il a été utilisé dans la littérature pour la fonctionnalité de la cellulose [33-36]. Dans la littérature, le système LiCl/DMAc est utilisé pour fonctionnaliser la cellulose à l'aide de chlorure d'acide et d'anhydride d'acide.

Pour cet essai les produits suivants ont été utilisés (Tableau 3. 8) :

Tableau 3. 8 : Produits utilisés pour l'estérification de la cellulose par l'acide carboxylique dans le système LiCl/DMAc

	Fournisseur	CAS	Caractéristiques
DMAc	Aldrich	127-19-5	Pureté 99%
LiCl	Aldrich	7447-41-8	Pureté 99%
α -Cellulose	Aldrich	9004-34-6	DP moyen = 1000 Humidité 7%
Acide octanoïque	Aldrich	124-07-2	Pureté 99%
Laurate de potassium	Synthétisé dans le laboratoire	10124-65-9	Protocole décrit dans la page 15

Pour notre essai, nous avons utilisé des conditions inspirées des travaux de doctorat de Vaca-Garcia [163] et détaillées dans la partie expérimentale p. 151.

Les résultats de l'estérification de la cellulose par l'acide octanoïque dans le système LiCl/DMAc (essai L1) et leur comparaison avec les résultats obtenus pour l'essai n°14 sont présentés dans le Tableau 3. 9,

Tableau 3. 9 : Effet du solvant de réaction sur la réaction d'estérification de la cellulose par l'acide octanoïque en milieu homogène.

Essai n°	T (°C)	Masse solide (g base m.s.)		%C	%H	%N	DS			IR
		introduite	récupérée				C8 (10 ⁻²)	C12 (10 ⁻⁵)	Total (10 ⁻²)	
14	125	2	1,52	44,47	5,90	0,00	3,6	9,0	3,6	neg
L1	125	2	1,76	44,35	5,87	0,00	0,08	2,7	0,08	neg

Dans les mêmes conditions opératoires, l'utilisation du système LiCl/DMAc réduit le DS des esters gras de cellulose de 97% pour le greffage de chaîne en C8 et de 70% pour le greffage en C12. Le spectre de l'ester de cellulose synthétisé dans l'essai L1 est présenté dans la Figure 3. 18 et l'analyse DMA dans la Figure 3. 19.

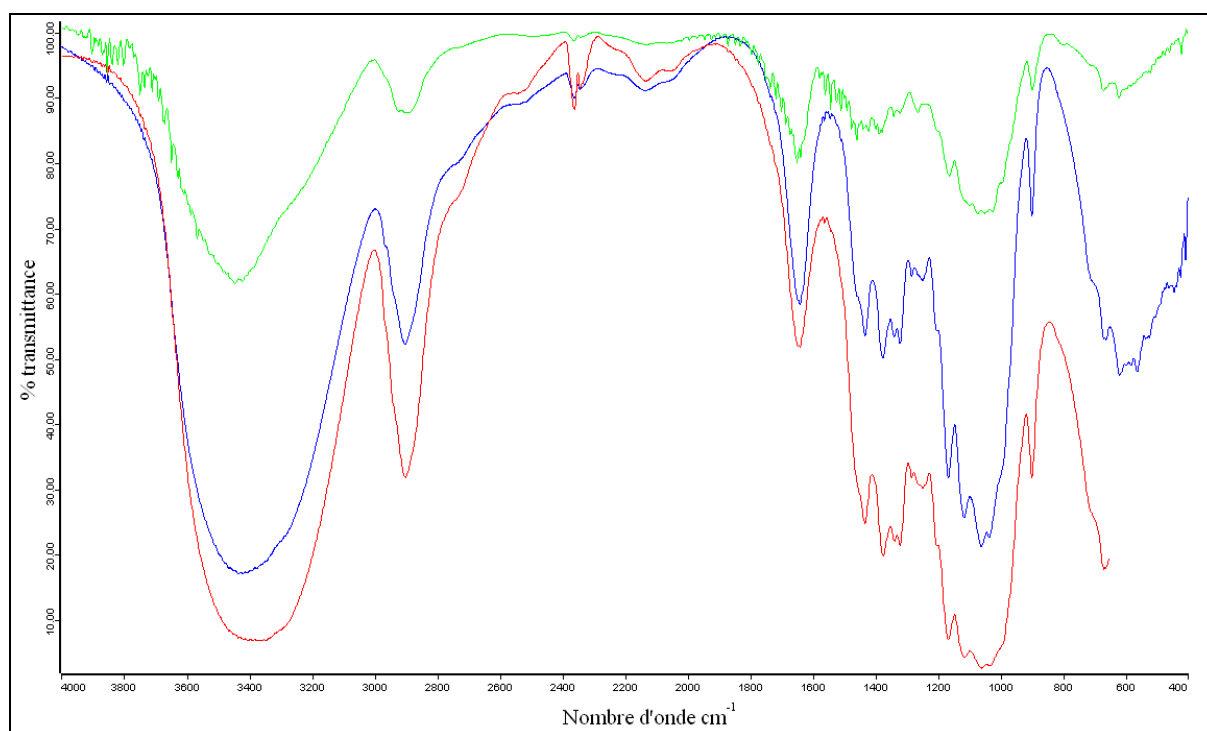


Figure 3. 18 : Spectre IR de l'ester gras de cellulose synthétisé dans LiCl/DMAc (en bleu) comparé aux spectres IR de la cellulose (en rouge) et de l'ester gras de cellulose synthétisé dans le BMIMCl essai n°14 (en vert).

Aucune bande caractéristique du greffage d'une chaîne grasse sur la cellulose n'est visible sur le spectre de l'ester gras de cellulose synthétisé dans le système LiCl/DMAc.

L'analyse DMA (Figure 3. 19) montre que l'ester gras de cellulose synthétisé dans le système LiCl/DMAc ne possède pas de transition thermique entre -50°C et 250°C contrairement à l'ester de cellulose issu de l'essai n°14 (Bien que les courbes croissent progressivement elle ne présentent pas de pics). Le thermopressage du solide issu de l'essai L1 à 170°C et sous 50 bars ne donne pas de matériau thermoplastique. Nous concluons donc que les esters gras de cellulose à très faible DS synthétisés dans le BMIMCl possèdent une caractéristique physique singulière (ils sont thermoplastiques) provenant de leur mode d'obtention.

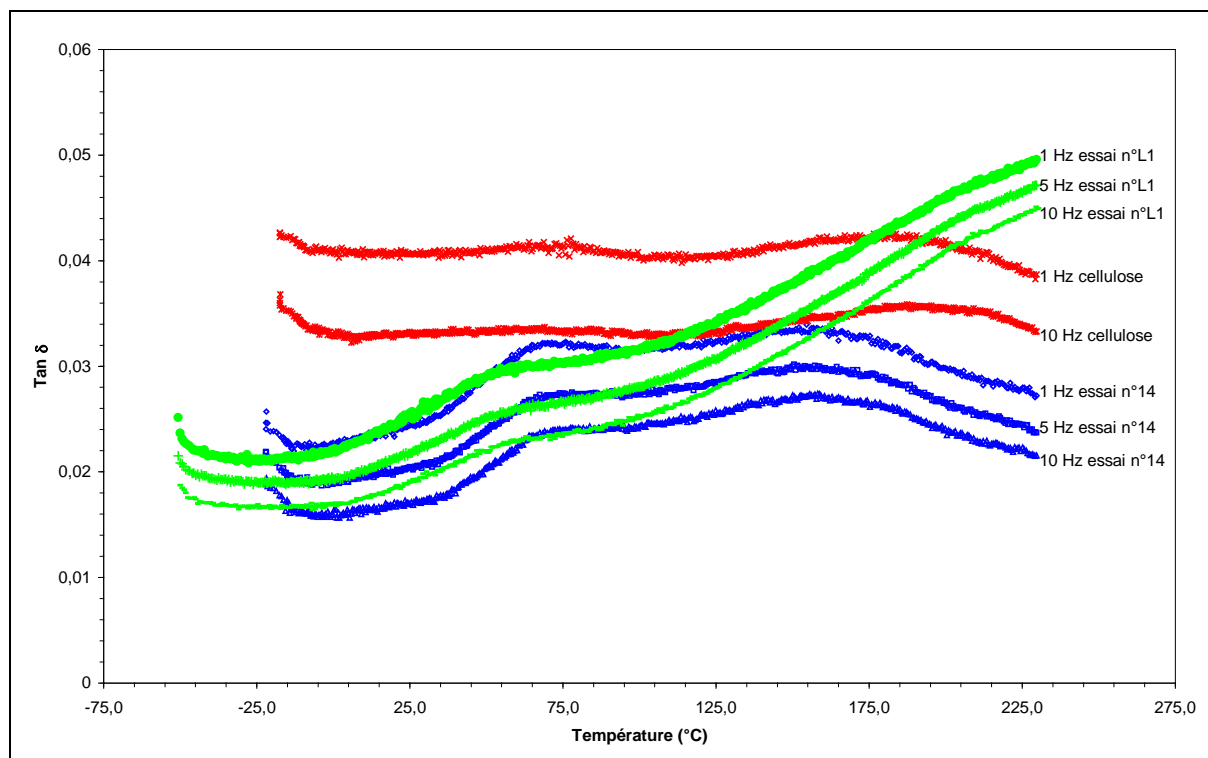


Figure 3. 19 : DMA de l'ester gras de cellulose synthétisé dans le système LiCl/DMAc (essai L1), de l'ester gras de cellulose synthétisé dans le BMIMCl (essai n°14) et de la cellulose. Les courbes représentent la variation de la tangente de l'angle δ en fonction de la température à différentes fréquence de vibration (en vert l'ester de cellulose synthétisé dans l'essai L1, en rouge la cellulose, en bleu l'ester de cellulose synthétisé dans l'essai n°14).

Afin d'améliorer les résultats obtenus lors de cette étude préliminaire, nous allons étudier l'influence des paramètres tels que la température, la quantité de réactif, la concentration de la cellulose dans le BMIMCl et l'humidité et l'origine de la cellulose.

2.3 Influence de la température

La température de réaction de l'étude préliminaire a été choisie en s'inspirant des réactions impliquant le BMIMCl dans la littérature. Dans ce paragraphe, nous allons faire varier la température de la réaction entre 100 et 180°C. Les autres paramètres restent inchangés par rapport à l'étude préliminaire (Cf partie expérimentale p. 151).

Les résultats de l'analyse élémentaire et du calcul du DS par analyse GC sont présentés dans le Tableau 3. 10

Tableau 3. 10 : Effet de la température sur la réaction d'estérification de la cellulose par l'acide octanoïque en milieu homogène dans le BMIMCl

Essai n°	T (°C)	Masse solide (g base m.s.)		%C	%H	%N	DS			IR
		introduite	récupérée				C8 (10 ⁻²)	C12 (10 ⁻⁵)	Total (10 ⁻²)	
17	100	2	1,73	51,67	9,09	7,80	0,1	3,4	0,2	neg
14	125	2	1,52	44,47	5,90	0,00	3,6	9,0	3,6	neg
18	140	2	1,47	44,82	6,78	1,68	0,8	3,74	0,9	neg
19	180	2	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Lors de la réaction à 180°C, le milieu réactionnel a rapidement pris une teinte noire. La réaction a été arrêtée 15 min seulement après la fin de la réaction. Lors de l'étape de précipitation de l'ester de cellulose dans l'éthanol, aucun solide n'a été obtenu. La cellulose a été entièrement détruite dans ces conditions opératoires.

Mener la réaction à basse température permet d'augmenter le taux de récupération de l'ester de cellulose synthétisé. Cela s'explique par une plus faible dépolymérisation de la cellulose à plus basse température. En revanche, les DS obtenus sont plus faibles qu'à 125°C et augmentent avec la température. Au delà de 125°C, les taux de récupération et les DS

diminuent. Le caractère thermoplastique des esters gras de cellulose sous 50 bars et 170°C n'apparaît qu'à partir de 125°C (Figure 3. 20).

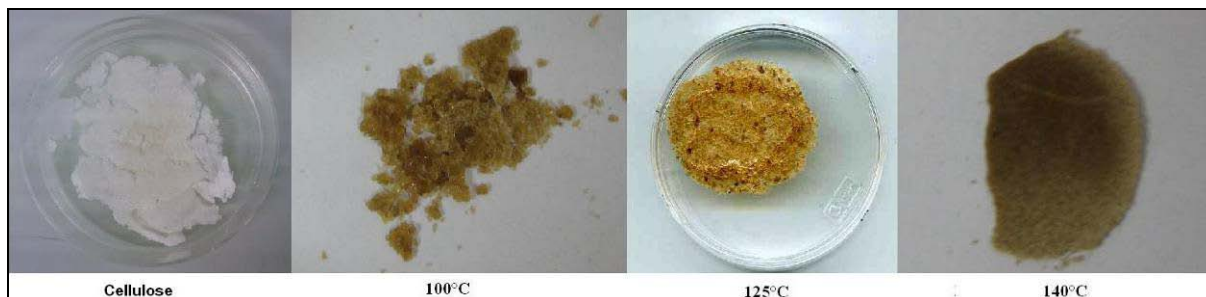


Figure 3. 20 : Influence de la température de réaction sur le caractère thermoplastique des esters de cellulose synthétisés dans le BMIMCl.

La température de 125°C semble être proche de l'optimum pour la synthèse d'esters gras de cellulose dans BMIMCl dans nos conditions opératoires.

2.4 Influence de la quantité de réactifs

Les conditions opératoires des expériences préliminaires peuvent aussi être modifiées pour mesurer l'influence de la quantité des réactifs. Dans ce paragraphe, la concentration de la cellulose dans BMIMCl et la quantité d'acide octanoïque ont été modifiées. En augmentant la quantité de cellulose dans le système, nous essayons de maximiser la production d'ester de cellulose en vue d'une industrialisation. En diminuant la quantité d'acide octanoïque (AO), le but est de réduire l'excès de réactifs et d'abaisser le coût de la réaction. Les autres paramètres opératoires ne sont pas changés par rapport aux essais préliminaires (Cf. partie expérimentale p. 151).

Tableau 3. 11 : Effet de la quantité d'acide octanoïque et de la cellulose sur la réaction d'estérification de la cellulose par l'acide octanoïque en milieu homogène dans le BMIMCl

Essai n°	Quantité		Masse solide (g base m.s.)		%C	%H	%N	DS			IR
	Cellulose g/100g IL	OA éq/OH	introduite	récupérée				C8 (10 ⁻²)	C12 (10 ⁻⁵)	Total (10 ⁻²)	
14	2	10	2	1,52	44,47	5,90	0,00	3,6	9,0	3,6	nég
20	6	10	2	1,57	44,87	5,43	0,00	0,1	1,7	0,1	nég
21	2	1	2	1,59	44,67	5,86	0,00	0,3	5,0	0,3	nég

Dans l'expérience numéro 20 nous augmentons la concentration de la cellulose dans le liquide ionique tout en gardant constant le rapport entre l'acide octanoïque et la cellulose (10 éq/OH d'acide octanoïque). L'expérience numéro 21 reprend la quantité de cellulose dans le liquide ionique des expériences précédentes, mais diminue le rapport entre l'acide octanoïque et la cellulose.

L'augmentation de la quantité de cellulose dans le BMIMCl induit une diminution d'un ordre de grandeur du degré de substitution en C8. La même baisse du degré de substitution est observée lorsque l'on diminue la quantité d'acide octanoïque.

Le thermopressage des esters gras de cellulose synthétisés dans les expériences 20 et 21 à 170°C et sous 50 bars donnent des résultats différents. Parmi ces deux expériences, seuls les esters de cellulose de l'essai 20 donnent des matériaux thermoplastiques. Nous n'avons pas d'explication concernant cette différence.

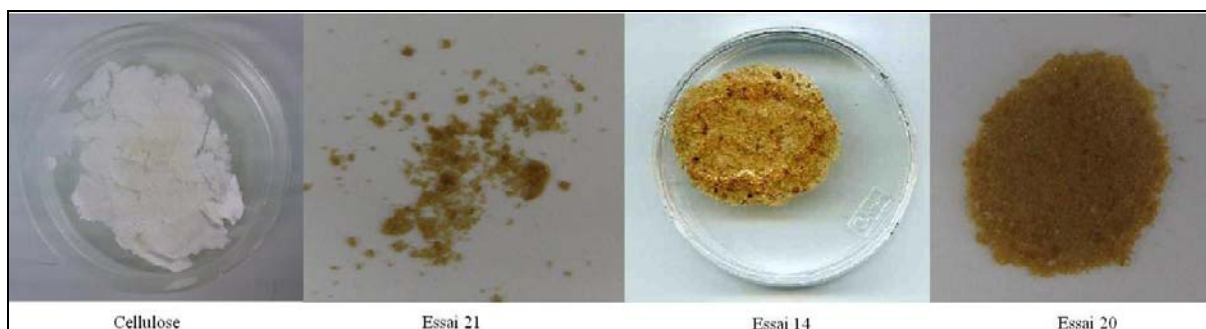


Figure 3. 21 : Influence de la quantité d'acide octanoïque et de cellulose sur le caractère thermoplastique des esters synthétisés.

La réaction d'estérification de la cellulose par l'acide octanoïque dans le BMIMCl permet de d'obtenir des esters gras de cellulose à très faible DS et possédant un caractère thermoplastique inattendu. Ce caractère peut s'expliquer par une homogénéité dans la fonctionnalisation de la chaîne polymérique. Par rapport à la réaction en CO₂ supercritique, la réaction en une seule phase dans le BMIMCl permet d'améliorer le degré de substitution en le multipliant par 10.

Dans le paragraphe suivant, nous décrirons l'utilisation d'anhydrides et de chlorure d'acyle pour l'estérification de la cellulose dans le BMIMCl. Ces composés étant plus réactifs que les acides carboxyliques, nous nous attendons à avoir de meilleurs greffages sur la cellulose.

3 Utilisation d'autres agents estérifiants

L'utilisation de l'acide octanoïque pour l'estérification de la cellulose dans le BMIMCl permet d'obtenir des résultats intéressants cependant les greffages restent très faibles. Pour améliorer ces DS, des agents estérifiants plus puissants sont testés. Ainsi dans ce paragraphe, les réactions d'estérification de la cellulose par le chlorure d'octanoyle ou l'anhydride octanoïque dans le BMIMCl seront présentées (Figure 3. 22).

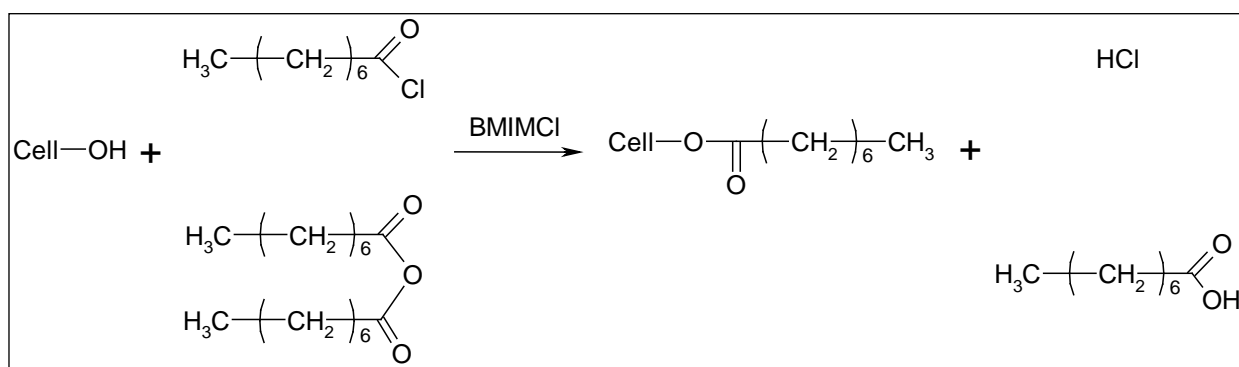


Figure 3. 22 : Réactions d'estérification de la cellulose par le chlorure d'octanoyle et l'anhydride octanoïque

Dans ce paragraphe, les composés suivants ont été utilisés (Tableau 3. 12) :

Tableau 3. 12 : Produits utilisés pour l'estérification de la cellulose par l'acide carboxylique

	Fournisseur	CAS	Caractéristiques
BMIMCl	Solvionic	79917-90-1	Pureté 98%
α -Cellulose	Aldrich	9004-34-6	DP moyen = 1000 Humidité 7%
Chlorure d'octanoyle	Aldrich	111-64-8	Pureté 99%
Anhydride octanoïque	Synthétisé dans le laboratoire*	623-66-5	Protocole décrit ci-dessous

* Cf. partie expérimentale p. 141.

3.1 Réaction avec le chlorure d'octanoyle

L'utilisation des chlorures d'acide pour la synthèse d'esters gras de cellulose a été décrite dans le premier chapitre. Dans ce paragraphe, nous allons coupler la forte réactivité du chlorure d'octanoyle avec les conditions homogènes obtenues dans le BMIMCl.

Les réactions d'estérification de la cellulose par le chlorure d'octanoyle dans BMIMCl ont été réalisées suivant le protocole décrit dans la partie expérimentale p. 152.

Les conditions opératoires choisies sont détaillées dans le Tableau 3. 13.

Tableau 3. 13 : Influence des conditions opératoires sur l'estérification de la cellulose par le chlorure d'octanoyle dans le BMIMCl

Essai n°	T (°C)	azote	vide	Masse solide (g base m.s.)		%C	%H	%N	DS (10 ⁻⁴)	IR
				introduite	récupérée					
22	100	NON	NON	2	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
23	125	NON	NON	2	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
24	120	OUI	NON	2	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
25	120	OUI	OUI	2	1,40	42,45	6,37	0,00	4,5	nég

Dans les essais 22 et 23, après moins de dix minutes de réaction, le milieu réactionnel est devenu noir. Aucun solide n'a pu être récupéré de la réaction. La cellulose a été totalement détruite par le chlorure d'acide et l'acide chlorhydrique formé. Afin d'éviter cette dégradation, des réactions sous courant d'azote et sous vide ont été testées (essais 24 et 25).

Dans le cas de l'utilisation d'un courant d'azote (essai numéro 24), le milieu réactionnel est devenu noir au bout de 20 minutes et aucun solide n'a pu être récupéré. Le courant d'azote n'a pas été suffisant pour retirer l'acide chlorhydrique du milieu.

Concernant l'utilisation d'une pression réduite (essai numéro 25), le milieu réactionnel a commencé à prendre une coloration jaunâtre au bout de 30 minutes. L'expérience a été arrêtée afin de ne pas atteindre le stade de destruction des essais précédents. Le solide a été

recupéré et analysé. Les esters de cellulose synthétisés possèdent des degrés de substitution très faibles ($DS = 4,5 \cdot 10^{-4}$), et ils ne possèdent pas de transitions thermiques sur l'analyse DMA (Figure 3. 23) et le composé n'est pas thermoplastique (Figure 3. 23 et Figure 3. 24).

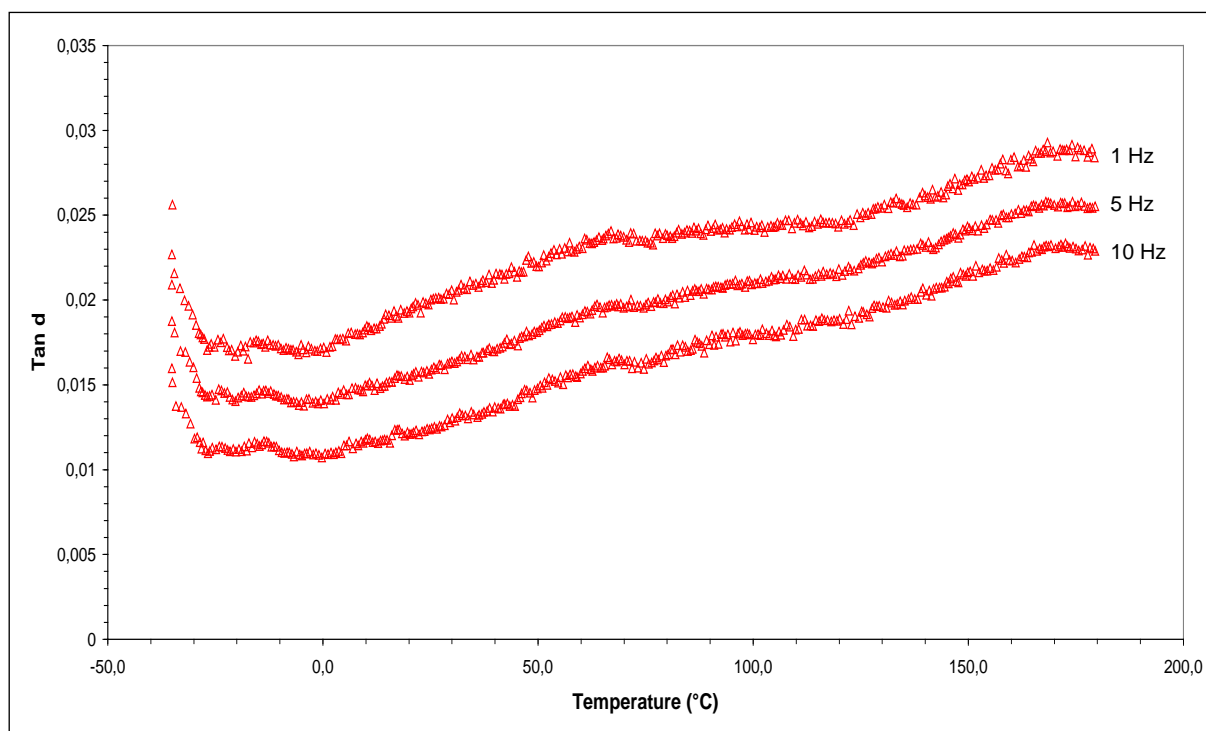


Figure 3. 23 : Etude des transitions thermiques par DMA des esters de cellulose (essais n°25) synthétisés dans le BMIMCl et avec le chlorure d'octanoyle.



Figure 3. 24 : Photographies de la cellulose et des esters gras de cellulose (essai 25) après thermopressage à 170°C et sous 50 bars.

Les essais d'estérification de la cellulose à l'aide d'un chlorure d'acide dans le BMIMCl donnent des résultats mitigés. Sans précaution, la formation rapide de l'acide chlorhydrique dégrade la cellulose et ne permet pas de récupérer un solide. Lorsque les conditions de la réaction sont plus douces, la dégradation de la cellulose est évitée, mais la réactivité est aussi diminuée. L'inconvénient majeur de l'utilisation du BMIMCl pour cette réaction est son fort point de fusion (73°C) obligeant à travailler au-delà de cette température.

3.2 Réaction avec l'anhydride octanoïque

Comme décrit dans le chapitre 1, les anhydrides d'acide se placent entre les chlorures d'acide et les acides carboxyliques en terme de réactivité. Ils présentent l'avantage de ne pas produire d'acide chlorhydrique mais seule une moitié de la molécule réagit. Par exemple, l'utilisation de l'anhydride octanoïque produira de l'acide octanoïque. Dans notre cas, cette production ne gênera pas la réaction car nous savons que l'acide pourra réagir avec la cellulose.

La réaction se déroule dans conditions décrites dans la partie expérimentales p. 152.

Sous ces conditions opératoires, les esters de cellulose ont les caractéristiques suivantes (Tableau 3. 14 et Figure 3. 25)

Tableau 3. 14 : Comparaisons des caractéristiques (DS, analyses élémentaires, IR) des esters gras de cellulose synthétisés dans le BMIMCl en présence d'acide octanoïque (essai 2) et en présence d'anhydride octanoïque (essais 13 et 14).

Essai n°	T (°C)	Masse solide (g base m.s.)		%C	%H	%N	DS			IR
		introduite	récupérée				C8 (10 ⁻²)	C12 (10 ⁻⁵)	Total (10 ⁻²)	
14	125	2	1,53	44,47	5,90	0,00	3,6	9,0	3,6	neg
26	125	2	1,65	46,64	7,21	0,04	26	n.d.	26	positif
27	125	2	1,76	40,48	6,49	0,01	21	n.d.	21	positif

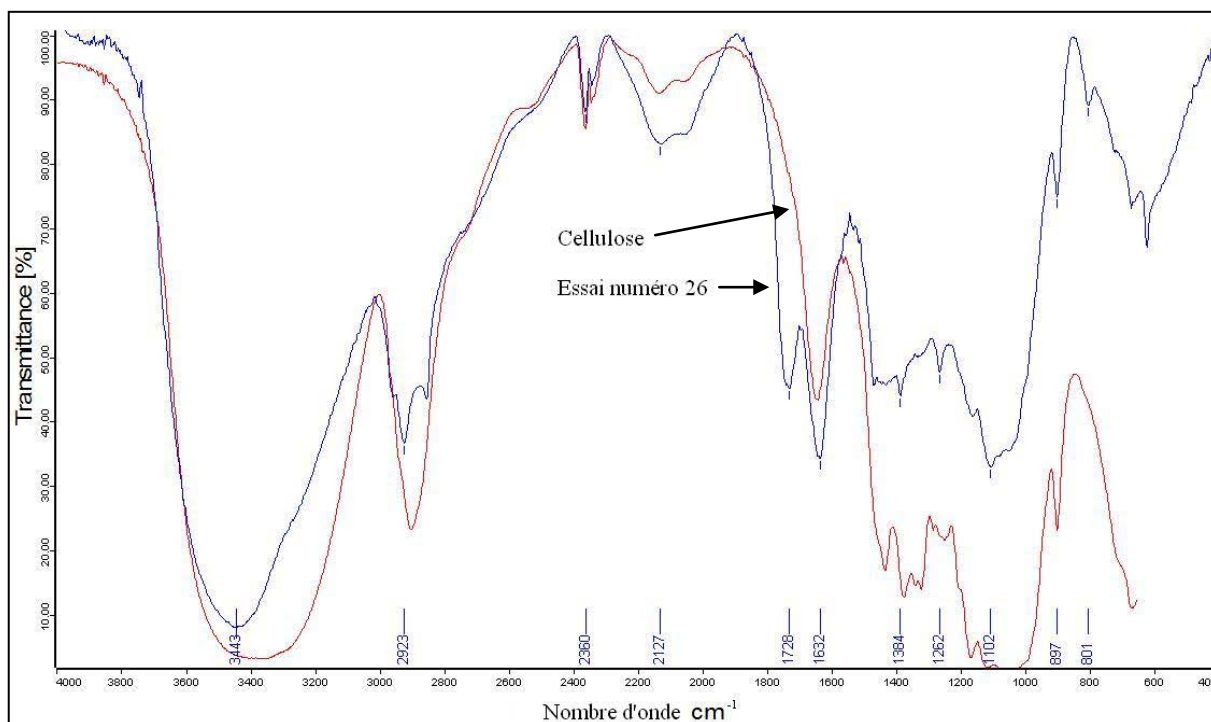


Figure 3. 25 : Comparaison du spectre IR de la cellulose (en rouge) et de l'ester gras de cellulose issu de l'essai numéro 26 (en bleu) synthétisé dans le BMIMCl en présence d'anhydride octanoïque.

Le caractère thermoplastique des esters gras de cellulose synthétisés dans le BMIMCl en présence d'anhydride octanoïque a été testé par thermopressage (Figure 3. 26) et par analyse DMA.



Figure 3. 26: Matériau thermoplastique obtenue par thermopressage de l'ester gras de cellulose issu de l'essai 26 à 170°C sous 50 bars.

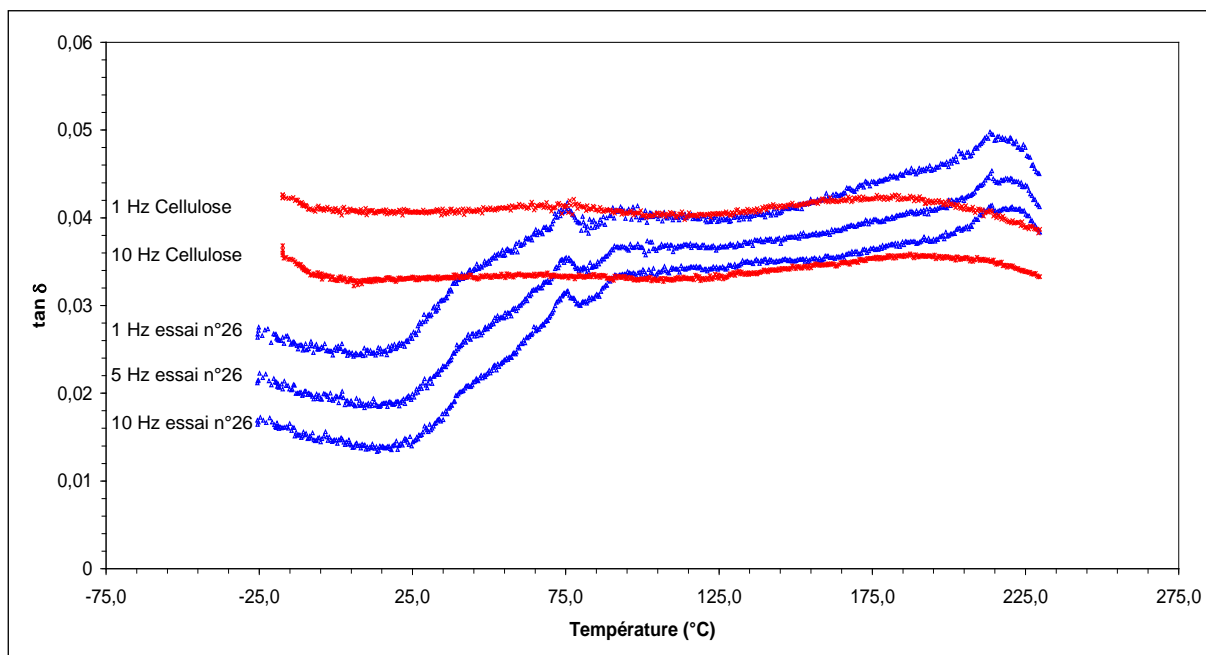


Figure 3. 27 : Etude des transitions thermiques par DMA des esters de cellulose (essais n°26) synthétisés dans le BMIMCl et avec l'anhydride octanoïque (les trois courbes bleues représentent 3 fréquences de vibration différentes 1, 5 et 10 Hz) et celles de la cellulose (en rouge).

L'ester gras de cellulose synthétisé par action de l'anhydride octanoïque possède un caractère thermoplastique à basse température. Ce comportement est étonnant, comme pour les esters gras de cellulose synthétisés par action de l'acide octanoïque, par rapport aux résultats de la littérature. Selon la Figure 3. 13, un ester gras de cellulose avec un DS de 0,26 a une température de transition vitreuse supérieure à 300°C. Dans notre cas, l'ester gras de cellulose issu de l'essai numéro 26 présente une transition aux alentours de 75°C, et il est thermoplastique à 170°C sous 50 bars.

L'utilisation de l'anhydride acétique en lieu et place de l'acide octanoïque a permis d'obtenir des esters gras de cellulose avec un DS de 0,26 et présentant un caractère thermoplastique inédit à basse température. L'avantage de l'utilisation de l'anhydride est l'introduction de moins de réactif par rapport à l'acide octanoïque (3 éq/OH pour l'anhydride et 10 éq/OH pour l'acide).

Conclusion

Dans ce chapitre, la solubilité de la cellulose dans BMIMCl et l'influence négative de l'eau sur celle-ci ont été étudiées. La méthode turbidimétrique mise au point pour cette étude a permis de confirmer les valeurs de la littérature concernant la solubilité de la cellulose dans BMIMCl. Elle a aussi permis de quantifier l'influence négative de l'eau sur la solubilité de la cellulose dans BMIMCl. En effet, nous connaissons maintenant la concentration maximale d'eau autorisée dans un système cellulose BMIMCl pour 2 températures (90 et 95°C). Cela permettra de savoir à l'avance quelle concentration est possible avec un taux d'humidité connu de la cellulose.

La deuxième partie de ce chapitre a été consacrée à la réaction d'estérification de la cellulose dans BMIMCl. L'utilisation de l'acide octanoïque en tant qu'agent estérifiant a permis d'obtenir des esters gras de cellulose à faible DS ($1,5 \cdot 10^{-2}$) à 125°C. Les esters gras formés possèdent néanmoins un caractère thermoplastique avéré. La variation des conditions opératoires n'a pas permis d'obtenir des valeurs supérieures. En revanche, l'utilisation de BMIMCl en tant que solvant donne de meilleurs résultats que lors de l'utilisation du CO₂ supercritique. Les DS sont 10 fois plus élevés dans le cas de la réaction en phase homogène.

L'utilisation de chlorure d'acide a conduit à un système trop réactif. La cellulose est totalement détruite après seulement quelques minutes. L'inconvénient de l'utilisation du BMIMCl pour cette réaction est la trop forte température de fusion du liquide ionique (70°C). Elle oblige à travailler au delà de cette température.

L'utilisation d'anhydride octanoïque semble être la solution idéale. L'anhydride ne détruit pas la cellulose, ne pollue pas le milieu par un sous-produit superflu et donne des résultats 10 fois plus élevés que pour l'acide octanoïque (DS = 0,25). L'inconvénient de ce composé est sa synthèse plus compliquée que celle de l'acide octanoïque.

Chapitre 4 :
Réaction d'estérification de la cellulose
dans le diméthylphosphate
diméthylimidazolium

1 Etude turbidimétrique

Le chapitre précédent décrit la réactivité de la cellulose dans le BMIMCl. L'estérification de la cellulose par l'acide octanoïque dans ce liquide ionique conduit à l'obtention d'esters gras de cellulose à très faible DS mais possédant un caractère thermoplastique inattendu. Afin d'améliorer l'estérification de la cellulose et d'agrandir le nombre de liquides ioniques connus comme solvants de la cellulose, nous avons réalisé la même étude turbidimétrique énoncée dans le chapitre précédent est réalisée sur 11 liquides ioniques non référencés en tant que solvants pour la cellulose dans la littérature. Les liquides ioniques pouvant dissoudre la cellulose seront alors utilisés pour la synthèse d'esters gras de cellulose.

1.1 *Dissolution de la cellulose dans les liquides*

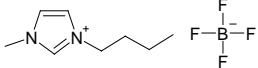
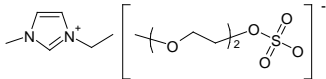
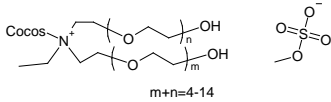
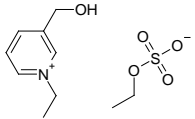
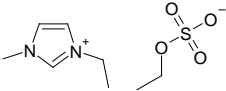
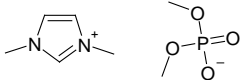
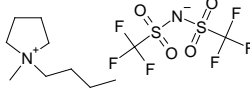
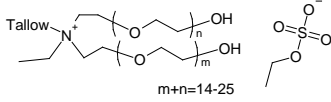
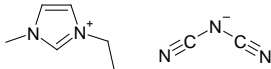
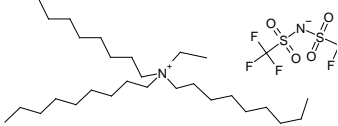
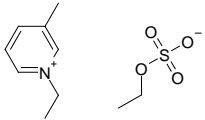
Les liquides ioniques présentés dans le Tableau 4. 1 ont été testés pour déterminer la dissolution maximale de la cellulose. Ils sont représentatifs de toutes les classes de cations jusqu'alors répertoriées (ammonium, imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium) et possèdent des anions de tailles différentes (tetrafluoroborate, sulfate, imide, dicyanamide).

La méthode utilisée est la même que celle utilisée dans le chapitre précédent pour BMIMCl (Cf. Partie expérimentale p.147). Les conditions utilisées sont rappelées ci-dessous :

- *Réalisation dans des vials d'environ 15 ml,*
- *Température de dissolution : 30°C,*
- *Ajout de cellulose : 10-20 mg par ajout,*
- *Mesure turbidimétrique toutes les 15 minutes environ.*

Les résultats sont reportés dans un graphique représentant la turbidité en fonction de la concentration de la cellulose dans les différents liquides ioniques en grammes de cellulose pour 100 g de liquide ionique (Figure 4. 1).

Tableau 4. 1 : Liquides ioniques utilisés pour l'étude turbidimétrique

Référence	Liquide ionique	Numéro CAS	Formule	Point de fusion selon le fournisseur (°C)	Solvants selon le fournisseur
a	Tetrafluoroborate de 1-Butyl-3-méthylimidazolium BMIM BF ₄	174501-65-6		<-65	Eau
b	Ethylsulfate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium 2(2-methoxyethoxy)	n.a.*		<-65	Eau
c	AMMOENG 100	n.a.*		<-65	
d	Ethylsulfate de 1-éthyl-3-hydroxyméthylpyridinium	n.a.*		<-65	Eau
e	Ethylsulfate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium	342573-75-5		<-65	Eau
f	Dimethylphosphate de 1,3-Diméthylimidazolium DMIMDMP	654058-04-5		<-65	Eau
g	Butylméthylpyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	223437-11-4		<-65	Eau
h	AMMOENG 102	n.a.*		10 -15	
i	Dicyanamide de 1-Ethyl-3-méthylimidazolium	n.a.*		<-65	Eau
j	Méthyltrioctylammonium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	n.a.*		<-65	Eau
k	Ethylsulfate de 1-éthyl-3-méthylpyridinium	n.a.*		<-65	Eau

*n.a. = non attribué

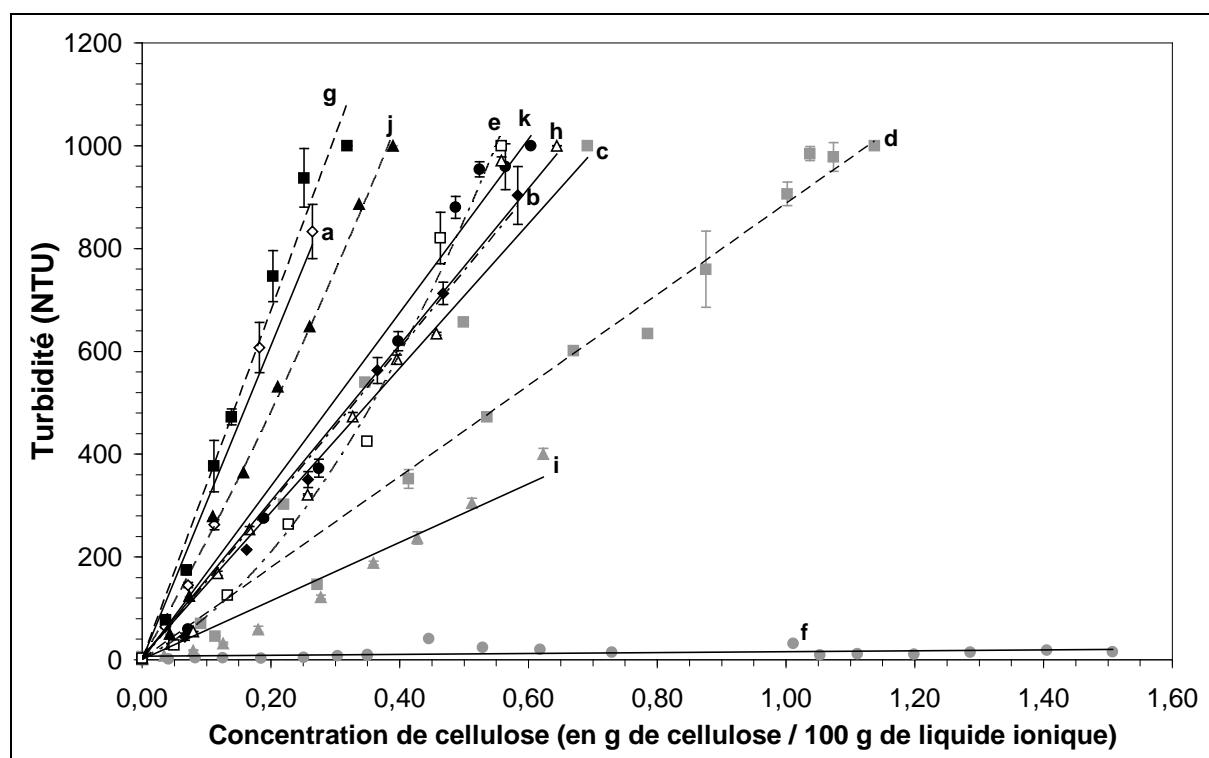


Figure 4. 1 : Turbidité en fonction de la concentration en cellulose dans les différents liquides ioniques (les lettres numéros correspondent à ceux du tableau 4.1)

Parmi les 11 liquides ioniques testés, seul le diméthylphosphate de 1,3-diméthylimidazolium = DMIMDMP (référence f) possède la capacité de dissoudre la cellulose. Il est le seul à présenter une turbidité quasiment stable malgré l'ajout de cellulose. Les autres liquides ioniques présentent une augmentation de la turbidité dès le premier ajout de la cellulose. Les valeurs de la turbidité sont suffisamment élevées dès le premier ajout pour conclure à la présence de particules en suspension. Nous pouvons observer que la pente de l'augmentation de la turbidité est différente pour chaque liquide ionique. Les pentes varient de 569 à 3397 NTU/ g de cellulose. Vu la grande diversité des composés étudiés, il n'est pas étonnant que les interactions entre ces liquides ioniques et la cellulose soit différentes et qu'elles affectent la diffraction de la lumière de façon différente. Néanmoins, nous pouvons rassembler ces liquides ioniques en trois catégories. Il est intéressant de constater que les liquides ioniques possédant le même type d'anion appartiennent au même groupe : bis(trifluorométhylsulfonyl)imide pour les liquides ioniques g et j, alkylsulfate pour les liquides ioniques b, c, e, h, et k. Il semble que les interactions affectant la diffraction de la lumière soient indépendantes du cation.

L'étude de la solubilité maximale de la cellulose dans DMIMDMP a été effectuée afin de connaître la limite d'atteindre le seuil de solubilité (Figure 4. 2).

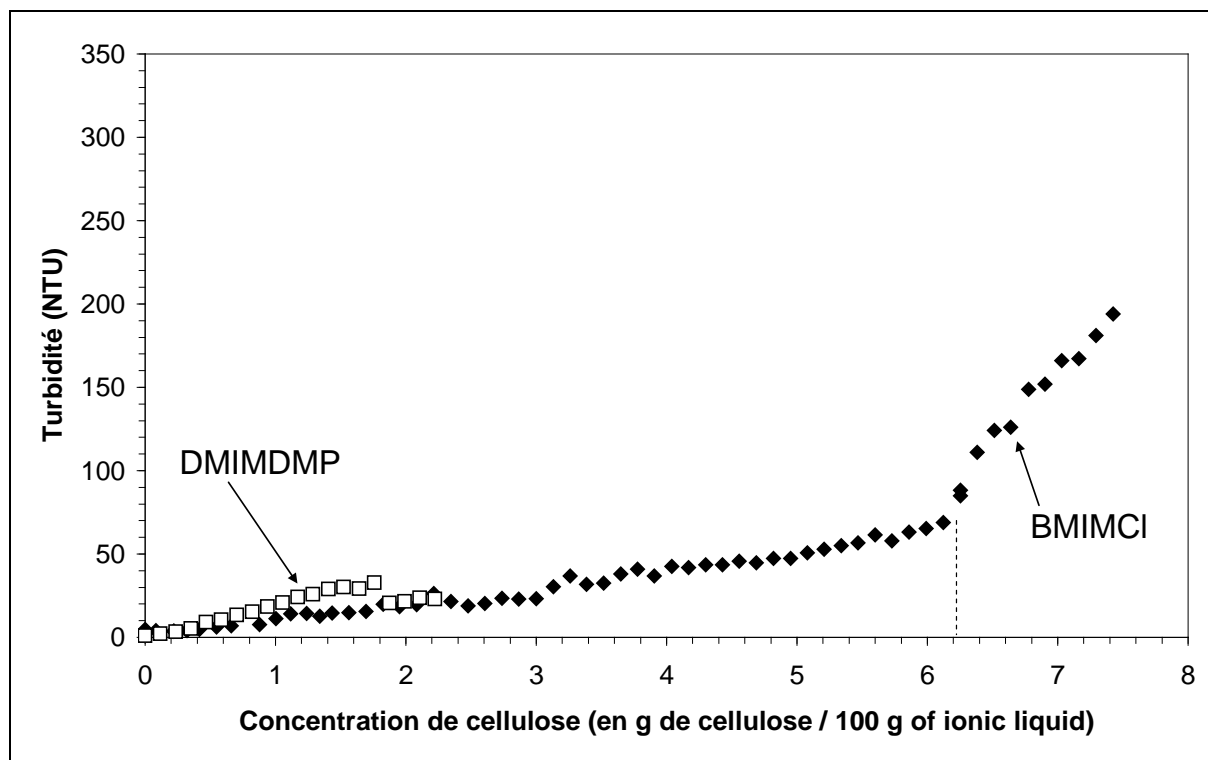


Figure 4. 2 : Turbidité en fonction de la concentration en cellulose dans DMIMDMP

Contrairement à BMIMCl, présenté dans le chapitre précédent et rappelé dans la Figure 4. 2, la solubilité maximale n'a pas été atteinte dans le cas de DMIMDMP en raison d'une trop grande viscosité du milieu. La cellulose n'a plus pu être mélangée au système. L'expérience a donc été arrêtée. Néanmoins, d'un point de vue pratique, à 30°C, la cellulose est soluble dans DMIMDMP à 2,3 g pour 100 g de DMIMDMP.

Afin d'étudier l'influence de l'eau sur la dissolution de la cellulose dans DMIMDMP, une deuxième étude turbidimétrique a été réalisée.

1.2 Influence de l'eau sur la solubilité de la cellulose dans DMIMDMP

Dans le chapitre précédent, nous avons développé la technique de mesure de l'influence de l'eau sur la dissolution de la cellulose dans BMIMCl. Dans ce paragraphe, la même étude est réalisée sur DMIMDMP. Les conditions sont identiques à celles utilisés avec BMIMCl et sont rappelées dans la partie expérimentale p.151

Pour chaque condition opératoire, des graphiques représentant la turbidité en fonction de l'ajout d'eau (exprimé en grammes d'eau par gramme de liquide ionique) sont réalisés. Contrairement au cas de BMIMCl, la turbidité augmente dès le premier ajout d'eau dans le système DMIMDMP / cellulose, et ce pour chaque condition opératoire. Après le premier ajout, la turbidité augmente avec la concentration en eau. Lors de l'ajout d'eau dans un système ne contenant que du DMIMDMP n'engendre pas d'augmentation de la turbidité. Nous pouvons conclure que l'augmentation de la turbidité lors de l'ajout d'eau dans le système DMIMDMP / cellulose est uniquement due à la précipitation de la cellulose (Figure 4. 3).

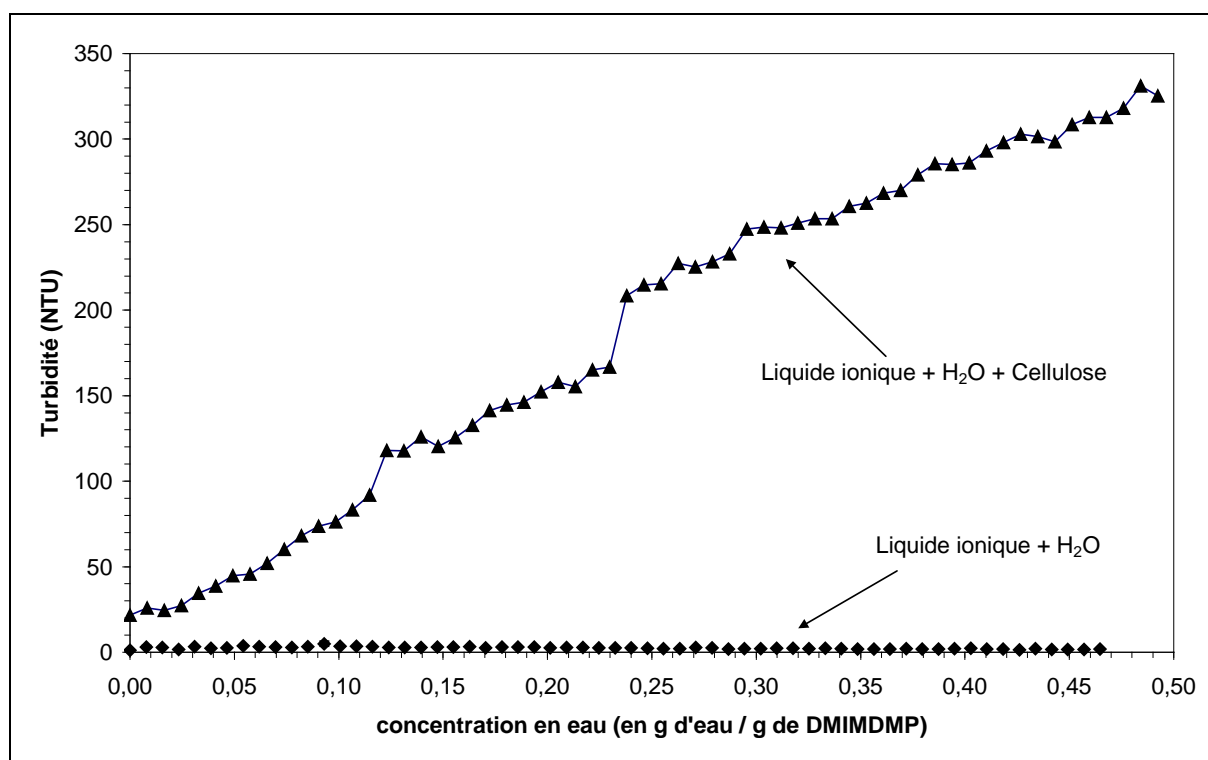


Figure 4. 3 : Turbidité en fonction de la concentration en eau pour un système DMIMDMP / cellulose / eau

Nous en déduisons que la vraie dissolution de la cellulose dans DMIMDMP ne peut être menée que dans des conditions anhydres.

Dans cette étude turbidimétrique, sur les 11 liquides ioniques testés, un seul a été capable de dissoudre la cellulose. Le DMIMDMP permet de dissoudre la cellulose à des concentrations supérieures à 2,3 g de cellulose pour 100 g de DMIMDMP à 30°C. Cette dissolution est réalisée sous réserve que le système soit le plus sec possible. Dans la suite de ce chapitre, le DMIMDMP sera utilisé en tant que solvant pour l'estérification de la cellulose.

2 Estérification de la cellulose

Dans le chapitre précédent, la réaction d'estérification de la cellulose par un acide gras dans BMIMCl a conduit à la synthèse d'esters gras de cellulose avec un DS maximum de $1,5 \cdot 10^{-2}$. Nous avons vu que l'utilisation d'anhydride gras permettrait d'augmenter le DS jusqu'à 0,25 et que l'utilisation de chlorure d'acide en l'absence de base détruisait la cellulose. Dans le cas de l'utilisation de DMIMDMP en tant que solvant, nous faisons l'hypothèse que la cellulose ne sera pas dépolymérisée par l'acide chlorhydrique formé grâce à l'action de l'anion du DMIMDMP (Figure 4. 4) qui jouerait le rôle de base.

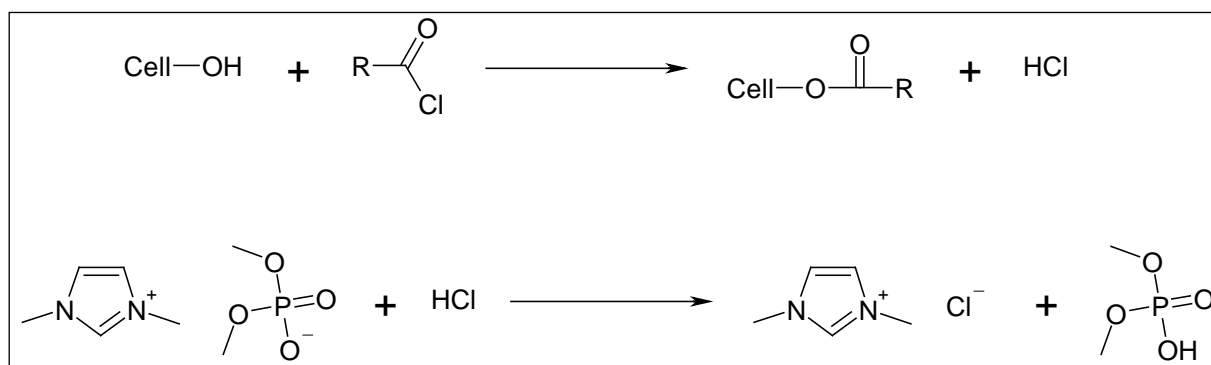


Figure 4. 4 : Réaction d'estérification de la cellulose par un chlorure d'acide et réaction de capture de l'acide chlorhydrique par le DMIMDMP

La réaction entre le chlorure d'hydrogène et le liquide ionique est un échange d'anions. La réaction mène à la formation de diméthylphosphate et d'un nouveau liquide ionique : le chlorure de 1,3-diméthylimidazolium (DMIMCl). Ce liquide ionique n'a pas été reporté dans la littérature. Appartenant à la même classe que le BMIMCl et EMIMCl (chlorure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium), tous deux reconnus comme solvants pour la cellulose [96], ce nouveau liquide ionique (DMIMCl) posséderait les mêmes caractéristiques. Le chlorure d'acide étant utilisé en quantité très faible par rapport au DMIMDMP, la formation de ce nouveau liquide ionique ne compromet pas la réactivité de la cellulose pour une seule réaction. Si le milieu réactionnel est recyclé, il sera alors nécessaire de mettre en place une séparation des deux liquides ioniques ou une méthode pour régénérer DMIMDMP.

Dans ce paragraphe, les produits suivants ont été utilisés (Tableau 4. 2) :

Tableau 4. 2 : Produits utilisés pour l'estérification de la cellulose dans DMIMDMP

	Fournisseur	CAS	Caractéristiques
DMIMDMP	Solvant innovation	654058-04-5	Pureté 98%
α -Cellulose	Aldrich	9004-34-6	DP moyen = 1000 Humidité 7%
Chlorure d'octanoyle	Aldrich	111-64-8	Pureté 99%

2.1 Essais préliminaires

Dans les essais préliminaires, la quantité de chlorure d'acide a été volontairement limitée pour éviter une trop forte dégradation de la cellulose au cas où l'acide chlorhydrique ne soit pas piégé dans le DMIMDMP. Les réactions ont été réalisées selon le protocole décrit dans la partie expérimentale (p. 152).

Les premières conditions opératoires choisies sont les suivantes :

- *Concentration de cellulose = 2 g m.s. de cellulose pour 100 g de DMIMDMP,*
- *Chlorure d'octanoyle = 2 éq par OH,*
- *Température de réaction = 125°C,*
- *Durée de réaction = 1 heures,*
- *Agitation = 500 tr/min,*
- *Précipitation dans l'éthanol, lavage par ASE à l'éthanol.*

Lors de la réaction, aucune coloration du milieu réactionnel n'a été relevée. La réaction a lieu sans aucune dépolymérisation de la cellulose.

Notre hypothèse sur l'action du DMIMDMP sur l'acide chlorhydrique est validée.

L'analyse IR des solides issus de la réaction est présentée en Figure 4. 5.

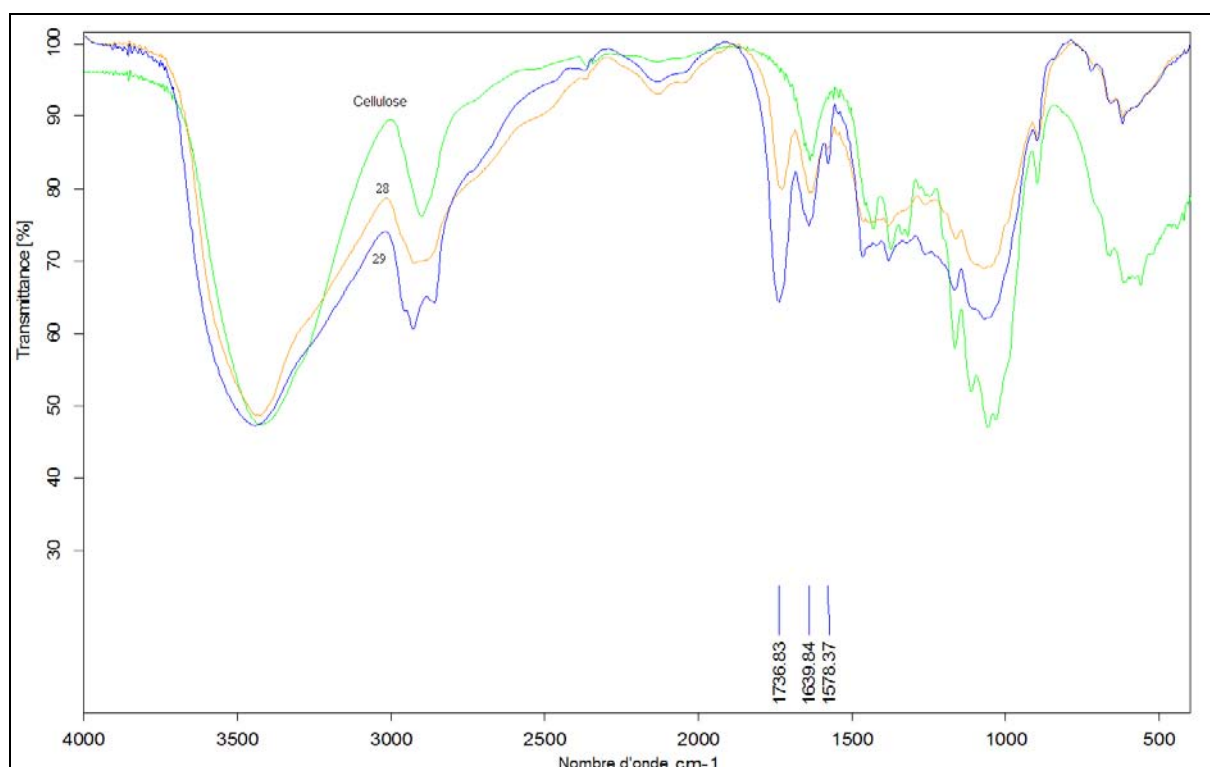


Figure 4. 5 : Spectres IR des solides des expériences n°28 et 29 comparés à celui de la cellulose.

Dans les spectres IR, les bandes C=O esters sont très nettement visibles à 1736 cm^{-1} . Nous concluons que l'estérification de la cellulose a été réalisée avec succès. L'étude des transitions thermiques de ces composés est présentée dans la Figure 4. 6.

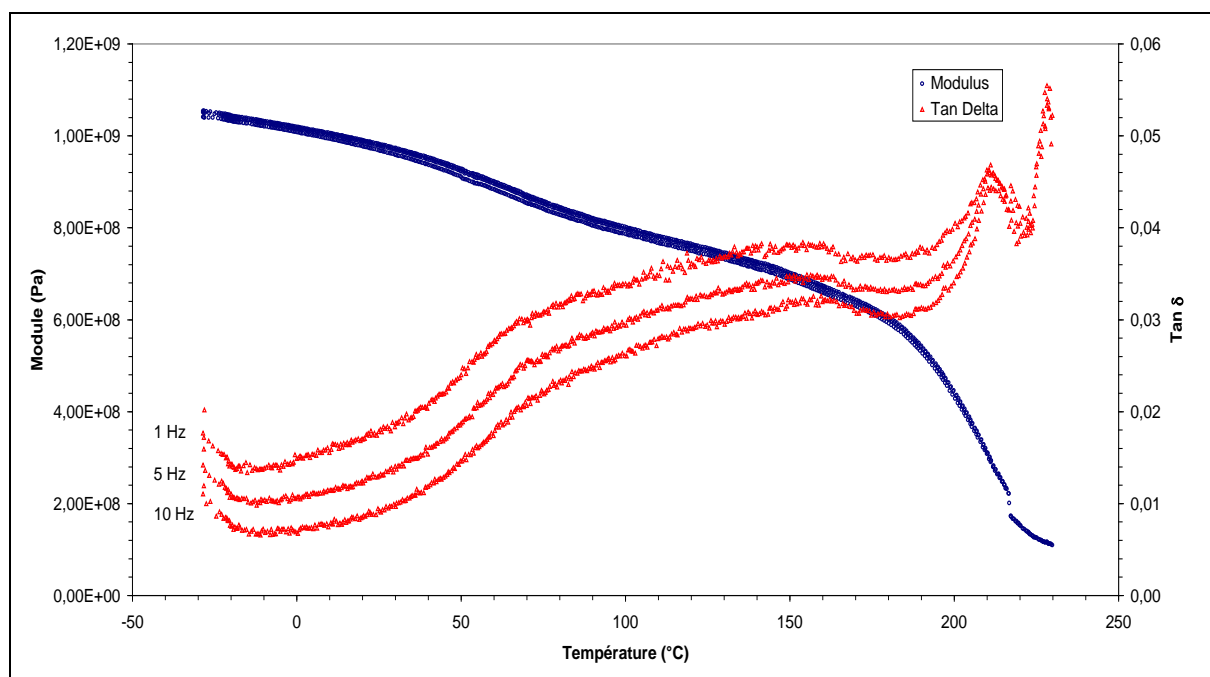


Figure 4. 6 : Transition vitreuse des esters gras synthétisés à 125°C dans DMIMDMP (expérience 29)

Sur la Figure 4. 6, nous observons deux transitions thermiques pour le solide issu de l'expérience 29. La première est une transition vitreuse aux alentours de 50°C. Elle n'est pas très nette mais le changement de pente dans la courbe des modules est caractéristique. La deuxième transition thermique est une fusion et elle a lieu à 210°C. Afin de mettre en évidence ces transitions thermiques, les solides issus des expériences 28 et 29 sont thermoprèssés à 170°C et 150 bars. Nous obtenons des films thermoplastiques transparents (Figure 4. 7).



Figure 4. 7 : Film d'esters gras de cellulose synthétisés dans DMIMDMP (expérience 28) après thermopressage. Mise en évidence du caractère thermoplastique des esters gras de cellulose synthétisé.

Les autres analyses réalisées sur ces deux expériences sont regroupées dans le Tableau 4. 3.

Tableau 4. 3 : Analyses élémentaires et DS pour les expériences préliminaires.

Essai n°	Température (°C)	Taux de récupération (%)	%C	%H	%N	DS	IR
28	125°C	96,2	50,39	7,67	0,76	$3,06 \cdot 10^{-2}$	positif
29	125°C	95,5	45,11	6,89	0,25	$2,87 \cdot 10^{-2}$	positif

Nous pouvons tirer plusieurs conclusions du Tableau 4. 3 :

- Les esters gras de cellulose synthétisés dans DMIMDMP se dégradent moins que ceux synthétisés dans BMIMCl. Les taux de récupération sont supérieurs à 95% pour essais n°28 et 29.

- Les DS sont du même grandeur que ceux obtenus avec BMIMCl.
- DMIMDMP est plus difficile à éliminer que BMIMCl. Après le même cycle de lavage à l'éthanol par ASE, nous observons la présence d'azote dans les solides.

Les premiers résultats pour l'estérification de la cellulose dans DMIMDMP donnent des résultats très satisfaisants. L'estérification de la cellulose a effectivement lieu et les propriétés thermoplastiques des solides sont intéressantes. Toutefois, plusieurs points sont à améliorer, et le degré de substitution peut encore être augmenté soit en augmentant la température, soit en augmentant la durée de réaction ou la quantité de chlorure d'octanoyle introduit. L'influence de ces paramètres va être étudiée dans les paragraphes suivants.

2.2 Influence de la température

Lors des essais préliminaires, la réaction d'estérification de la cellulose par le chlorure d'octanoyle dans le DMIMDMP a donné des résultats satisfaisants. Cependant afin d'améliorer les DS obtenus, une étude de l'influence de la température est réalisée. Le DMIMDMP étant liquide à température ambiante, cela permet de concevoir des réactions à très basse température. Donc, dans ce chapitre, les réactions d'estérification de la cellulose dans DMIMDMP seront réalisées entre 30°C et 180°C.

Ces essais ont été réalisés dans les conditions précisées dans le paragraphe précédent (2 éq/OH de chlorure d'octanoyle et 1 h de réaction). Les résultats sont présentés dans le Tableau 4. 4.

Tableau 4. 4 : Influence de la température sur le degré de substitution des esters gras de cellulose synthétisé dans DMIMDMP.

Essai n°	Température (°C)	Taux de récupération (%)	%C	%H	%N	DS	IR
30	30°C	91,0	46,76	6,55	0	$1,10 \cdot 10^{-2}$	positif
31	80°C	99,7	44,86	6,97	0,72	$7,07 \cdot 10^{-3}$	positif
28	125°C	96,1	50,39	7,67	0,76	$3,06 \cdot 10^{-2}$	positif
29	125°C	95,5	45,11	6,89	0,25	$2,87 \cdot 10^{-2}$	positif
32	180°C	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

A 180°C, le milieu réactionnel s'est rapidement coloré en noir. Après seulement quelques minutes de réaction, la cellulose a été totalement détruite et aucun solide n'a été récupéré. Dans le Tableau 4. 4, nous observons que la température a une faible influence sur le DS. En effet, entre 30 et 125°C, les DS obtenus sont du même ordre de grandeur. La réaction peut donc être conduite à basse température. Néanmoins, à 30°C, il a été noté une difficulté pour dissoudre la cellulose. Aussi pour la suite des expériences, la température de 80°C sera préférée.

2.3 Influence de la quantité de chlorure d'octanoyle

Dans le paragraphe précédent nous avons constaté que la température n'avait qu'une influence faible sur le DS des esters gras. Dans cette partie, nous allons mesurer l'impact de la quantité de réactif sur le greffage de chaîne grasse. Pour les essais préliminaires et l'influence de la température, nous avons utilisé une faible quantité de chlorure d'octanoyle pour préserver la cellulose. Nous allons essayer de doubler et tripler cette quantité. Les autres paramètres de réaction sont identiques à ceux de l'expérience 31. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4. 5.

Tableau 4. 5 : Influence de la quantité de chlorure d'octanoyle sur le degré de substitution des esters gras de cellulose synthétisé dans DMIMDMP.

Essai n°	Chlorure d'octanoyle	Taux de récupération (%)	%C	%H	%N	DS	IR
31	2 éq/OH	99,7	44,86	6,97	0,72	$7,07 \cdot 10^{-3}$	positif
33	4 éq/OH	93,5	48,79	7,30	0,50	0,26	positif
34	6 éq/OH	96,3	50,23	7,89	0,48	1,27	positif

Le greffage des chaînes grasses augmente fortement avec l'augmentation de la quantité de chlorure d'acide. Il est possible d'obtenir des esters de cellulose avec un DS de 1,27 ce qui est très supérieur à toutes les valeurs de DS obtenues jusqu'à présent dans ce travail de doctorat.

L'étude des transitions thermiques de l'ester de cellulose issu de l'expérience 33 montre une diminution de la température de fusion par rapport à celle de l'expérience 29 (Figure 4. 8). La fusion a lieu à 180°C au lieu de 210°C. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature énoncés dans le chapitre 3 (Figure 3.10).

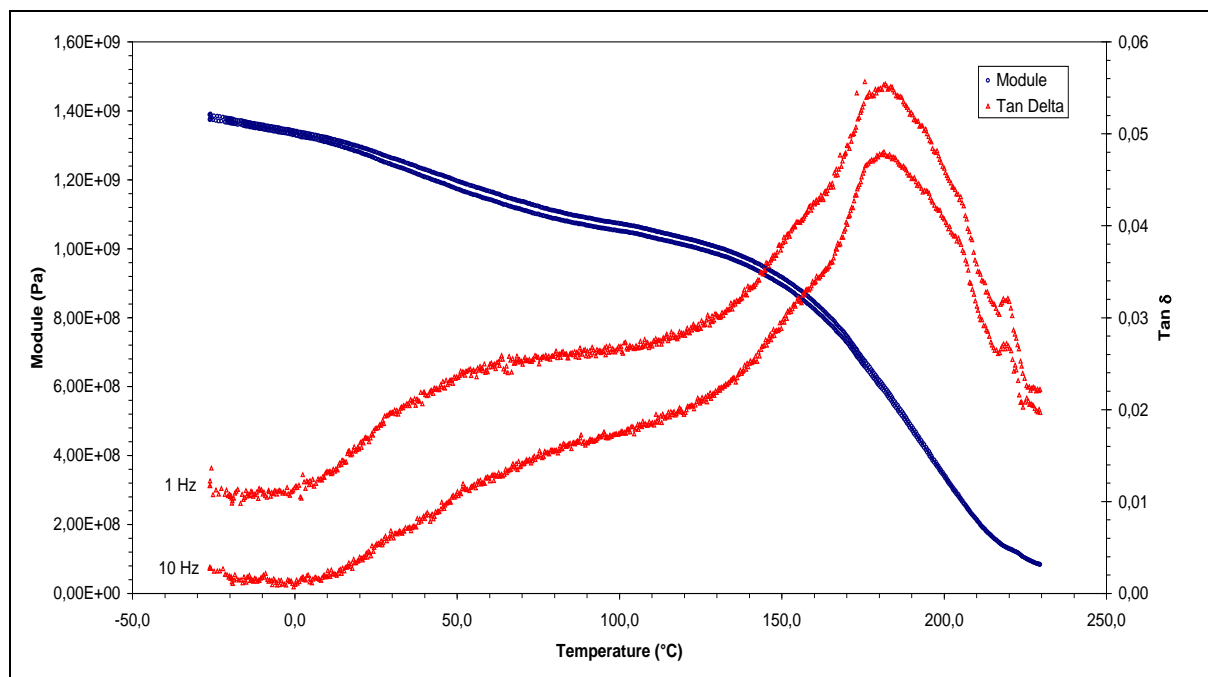


Figure 4. 8 : Etude des transitions thermiques des esters gras de cellulose synthétisés dans DMIMDMP. Exemple de l'essai numéro 33. (en bleu le modules E' , en rouge la tangente de l'angle δ , à deux fréquences 1 et 10 Hz)

Des spectres RMN ^{13}C et HEPCOR ^1H - ^{13}C ont été réalisés sur les esters de cellulose de l'expérience n°33. Les spectres sont présentés dans les Figure 4. 9 et Figure 4. 10.

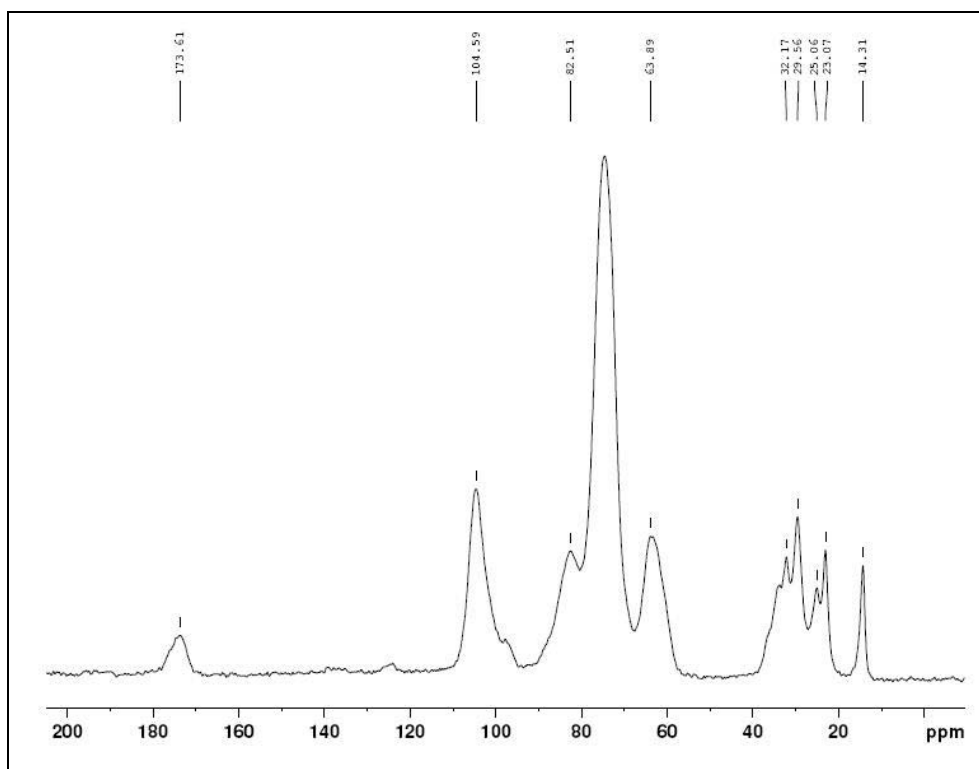


Figure 4. 9 : Spectre RMN de l'ester de cellulose synthétisé dans l'expérience n°33.

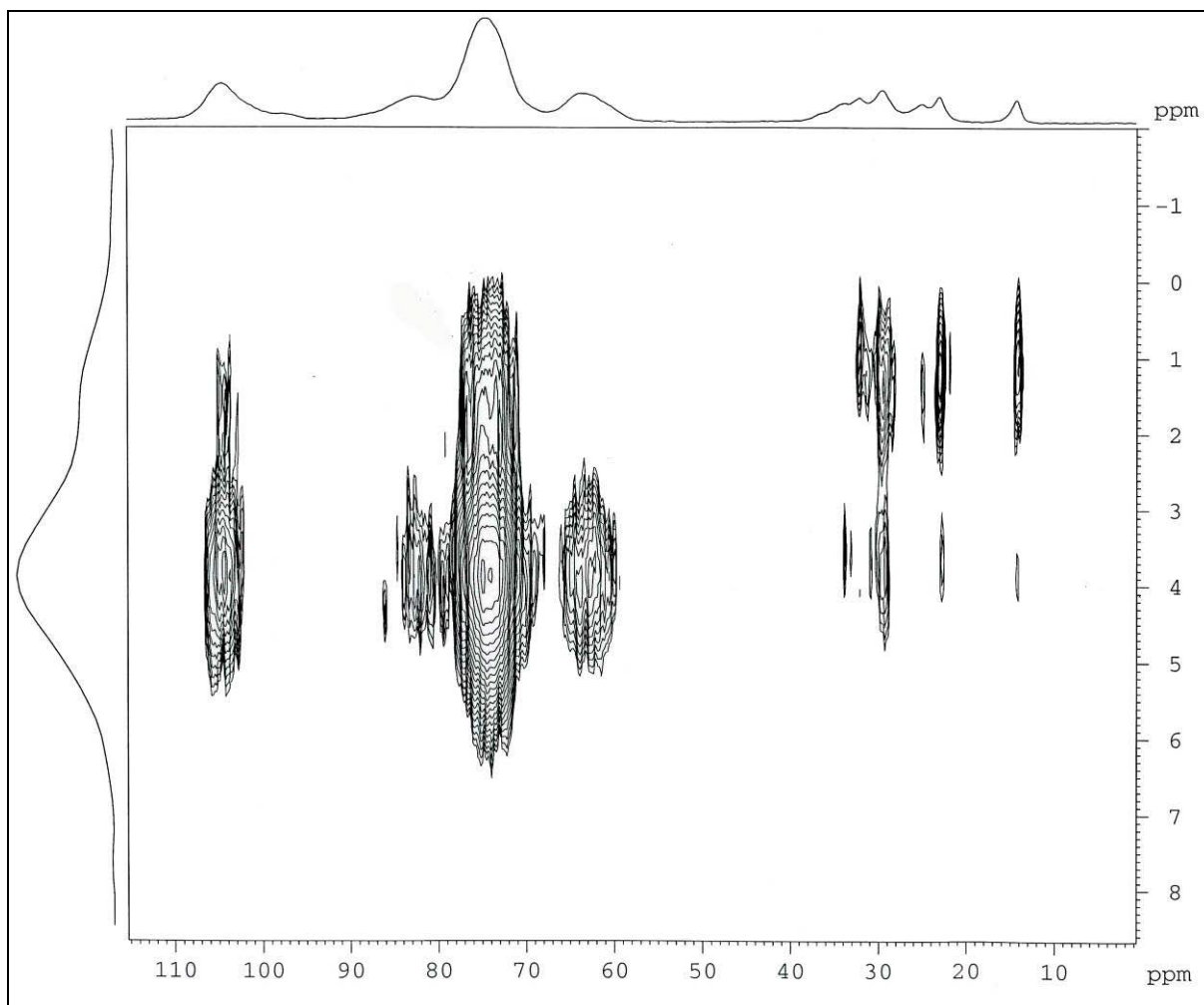


Figure 4. 10 : Spectre RMN 2D HEPICOR ^1H - ^{13}C de l'ester de cellulose synthétisé dans l'expérience n°33.

Dans ces spectres, nous observons que le greffage des chaînes grasses sur la cellulose est visible en 1D et il est confirmé en 2D.

2.4 Influence de la durée de réaction et du mode d'ajout du réactif

La durée de réaction est un paramètre important dans la réactivité de la cellulose. Dans les expériences précédentes, les réactions ont été menées pendant 1 heure afin de limiter la destruction de la cellulose. Pour l'étude suivante, une réaction de 7 heures va être menée afin de mesurer l'influence de ce paramètre sur le DS des esters gras de cellulose. L'ajout du chlorure d'octanoyle est aussi un paramètre important dans l'estérification de la cellulose. En effet, si le réactif est ajouté trop rapidement, la formation de l'acide chlorhydrique peut

détruire la cellulose. Pour éviter cela, l'ajout du chlorure sera fait au goutte à goutte pendant une heure.

Les expériences seront réalisées dans les mêmes conditions que l'expérience 31. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4. 6.

Tableau 4. 6 : Influence de la durée de réaction et du mode d'ajout des réactifs sur l'estérification de la cellulose dans DMIMDMP.

Essai n°	Durée (h)	Ajout de réactif	Taux de récupération (%)	%C	%H	%N	DS	IR
31	1	Lent	99,7	44,86	6,97	0,72	$7,07 \cdot 10^{-3}$	positif
35	7	Lent	93,3	45,06	6,78	0	$1,28 \cdot 10^{-2}$	positif
36	1	Goutte à goutte	93,5	45,03	6,69	0	$2,17 \cdot 10^{-2}$	positif

L'augmentation du temps de réaction de 1 heure à 7 heures induit une augmentation du greffage de chaînes grasses sur la cellulose. Néanmoins, cette augmentation n'est pas significative. La tendance est la même pour l'ajout du réactif goutte à goutte pendant une heure. L'augmentation constatée dans ces deux cas est la même que celle observée pour le passage de 80 à 125°C entre les expériences 28, 29 et 31. Ces nouvelles conditions n'apportent pas d'amélioration suffisante pour la synthèse d'esters gras de cellulose.

La réaction d'estérification de la cellulose par le chlorure d'octanoyle dans DMIMDMP a été réalisée avec succès. Des degrés de substitution de 1,27 ont été obtenus en 1 heure à 80°C. Ces conditions de réaction sont très inhabituelles pour la chimie de la cellulose. Le paramètre le plus influent sur le greffage de la cellulose est la quantité de chlorure introduite dans le milieu.

Conclusion

Dans ce chapitre, la solubilité de la cellulose dans 11 liquides ioniques a été testée. Parmi les composés testés, seul le diméthylphosphate de 1,3-diméthylimidazolium (DMIMDMP) a été capable de dissoudre la cellulose à 30°C. La solubilité maximale n'a cependant pas été mesurée à cause d'une trop forte viscosité du milieu. Néanmoins, une solution limpide de 2,3 g de cellulose pour 100 g de DMIMDMP a été obtenue. L'étude de l'influence de l'eau dans ce système a montré que la dissolution de la cellulose dans DMIMDMP ne peut se faire que dans des conditions quasiment anhydres.

La réaction d'estérification de la cellulose par un chlorure d'acide dans DMIMDMP a été la deuxième étude de ce chapitre. Cette réaction a été réalisée sans ajout de base dans le milieu. L'acide chlorhydrique formé lors de la réaction réagit avec le liquide ionique. Il y a échange d'anions entre le HCl et DMIMDMP pour former du diméthylphosphate et un nouveau liquide ionique (le chlorure de 1,3-diméthylimidazolium). La réaction d'estérification de la cellulose peut être réalisée à partir de 30°C et jusqu'à 125°C sans dégradation de la cellulose. A 80°C, un DS de 1,27 a été obtenu en 1 heure avec un excès de chlorure d'octanoyle (6 éq / OH).

Le système DMIMDMP / chlorure d'octanoyle est le système le plus réactif étudié dans ce travail de thèse. Il permet d'obtenir des esters de cellulose à fort DS à basse température et sans dégradation importante de la cellulose.

Conclusion générale

Au cours de cette étude sur la fonctionnalisation de la cellulose dans des milieux réactionnels dits « verts » ou en tout cas présentant quelques bénéfices pour l'environnement, nous avons mis en évidence les points suivants :

A. L'estérification de la cellulose par un acide gras en présence de catalyseur non-acide est réalisable dans un milieu CO₂ supercritique. Toutefois, les conditions hétérogènes et le faible gonflement de la cellulose par le CO₂ supercritique ne permet pas d'obtenir des degrés de substitution (DS) importants. Les valeurs maximales obtenues sont de 7.10^{-3} . Néanmoins, l'influence positive de la température a été relevée et les valeurs maximales de DS ont été obtenues à 170°C. Le prétraitement de la cellulose par émulsion du milieu réactionnel permet d'augmenter les DS mais ils restent dix fois moins importants que lors de l'utilisation de solvants conventionnels.

Le CO₂ supercritique interagit négativement sur l'acide octanoïque, bloquant sa réactivité face à la cellulose. Cette interaction a été mise en évidence grâce à l'utilisation de la sonde IR directement implantée dans le réacteur CO₂ supercritique.

Malgré les essais d'optimisation de la réactivité, les produits obtenus en milieu CO₂ supercritique n'ont pas de caractéristique physico-chimique suffisamment intéressante pour justifier leur production.

B. Une étude turbidimétrique a permis de tester et de quantifier la solubilité de la cellulose dans différents liquides ioniques. Le protocole expérimental mis en place dans ce travail de thèse a été validé par l'étude de systèmes connus (NaCl dans l'eau et Acétate de cellulose dans le THF) mais aussi grâce à la cohérence des résultats obtenus avec le chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMIMCl) par rapport à ceux de la littérature. Parmi les 11 liquides ioniques restants, seul le chlorure de 1,3-diméthylimidazolium (DMIMDMP) a permis la dissolution de la cellulose à plus de 2 g pour 100 g de liquide ionique à 30°C. La même étude a montré l'influence de l'eau sur la dissolution de la cellulose dans ces deux liquides ioniques. Dans les deux liquides ioniques, l'eau a une influence négative sur la solubilité de la cellulose. L'ajout d'eau conduit à la précipitation de la cellulose. Néanmoins, les deux liquides ioniques ont un comportement différent. Le BMIMCl permet la réalisation de solution contenant jusqu'à 0,26 g d'eau par g de BMIMCl dans une solution de 2 g de

cellulose pour 100 g de BMIMCl à 85°C alors que le DMIMDMP ne dissout la cellulose que dans des conditions anhydres.

Grâce à cette étude, il est désormais possible de connaître la concentration maximale de cellulose pouvant être dissoute dans le BMIMCl à une température donnée et pour une humidité de la cellulose connue. Ainsi, la dissolution des celluloses issues de l'industrie papetière et très riches en eau est maintenant facilitée.

C. La dissolution de la cellulose dans les liquides ioniques a permis de réaliser l'estérification de la cellulose dans des conditions homogènes. Ainsi, l'acide octanoïque, l'anhydride octanoïque et le chlorure d'octanoyle ont été utilisés comme agent estérifiant pour réaliser la réaction dans BMIMCl. En l'absence de base, la réaction avec le chlorure d'octanoyle a conduit à la destruction de la cellulose en quelques minutes et quelles que soient les conditions opératoires. L'anhydride octanoïque conduit à la formation d'esters gras de cellulose thermoplastiques ayant un DS de 0,25. Mais le résultat le plus intéressant est l'obtention de composés thermoplastiques à très faible DS en utilisant l'acide octanoïque en tant qu'agent estérifiant. En effet, bien qu'ayant des DS de l'ordre de 10^{-2} , les esters gras de cellulose présentent une thermoplasticité en thermopressage. Ce résultat est innovant par rapport aux données de la littérature.

L'utilisation du DMIMDMP en tant que solvant de la cellulose a permis de réaliser des estérifications de la cellulose avec le chlorure d'octanoyle sans dégradation du biopolymère. Le HCl libéré lors de la réaction est capté par le liquide ionique. Des DS de 1,27 ont été obtenus en 1 h de réaction à 80°C seulement. Il est à noter que la réaction a lieu même à des températures inférieures et jusqu'à la température ambiante.

Les applications directes de ces composés thermoplastiques sont la fabrication de matériaux par thermopressage, l'imperméabilisation des fibres textiles ou le traitement de surface de pièces issues de l'industrie papetière.

Des études restent à être menées concernant la mise en forme des esters gras de cellulose synthétisés dans les liquides ioniques. Des tests d'extrudabilité doivent être réalisés au sein du Laboratoire de Chimie Agro-industrielle

Partie Expérimentale

Réactifs et substrats.

- La cellulose a été fournie par SIGMA (α -cellulose). Elle contient 4% de pentosanes et son degré de polymérisation est de 972. De consistance fibreuse, elle présente un taux d'hydratation de 7% et la distribution de taille de particules suivante:

> 100 mesh	4%
100-150 mesh	40%
150-200 mesh	26%
200-250 mesh	22%
< 250 mesh	8%

- Les caractéristiques des réactifs utilisés pour les réactions d'estérification de la cellulose sont rassemblées ci dessous :

REACTIF	CAS Reg. Num.	Pureté	M (g/mole)	T _{fusion} (°C)	T _{ébullition} (°C)	Fournisseur
BMIMCl	79917-90-1	98%	174,67	73	n.d.	Solvionic
DMIMDMP	654058-04-5	98%	222	<-65	n.d.	Solvent innovation
Acide octanoïque (acide caprylique)	124-07-2	99%	144,22	16	237	ALDRICH
Acide dodécanoïque (acide laurique)	143-07-7	98%	200,32	41-43	225*	ALDRICH
Chlorure d'octanoyle	111-64-8	99%	162,66	-63	195	ALDRICH
Laurate de méthyle	111-82-0	97%	214,35	5°	262	FLUKA
Anhydride acétique	108-24-7	99+%	102,09	-73°	138-140	ALDRICH

* à 100 mmHg

- Le laurate de potassium a été synthétisé selon le protocole suivant :

60 g d'acide laurique à 98% sont mélangés à 60 ml d'une solution éthanolique de potasse à 4,0 mol/L dans un ballon à reflux pendant 30 minutes. 400 ml d'une solution de KCl à 200g/l préalablement refroidi est ajouté au mélange afin de faire précipiter le sel formé. Le solide est filtré puis nettoyé avec 400 ml de solution de KCl à 200g/l froide. Le solide est ensuite lavé à l'eau UHQ froide jusqu'à l'obtention d'un pH compris entre 9 et 10. Le sel est ensuite séché à l'étuve à 103°C jusqu'à évaporation totale de l'eau. Le solide est analysé en IR (disparition de la bande C=O acide à 1715 cm⁻¹ et apparition d'une bande C=O carboxylate à 1562 cm⁻¹). Un exemple est donné dans la Figure 5. 3.

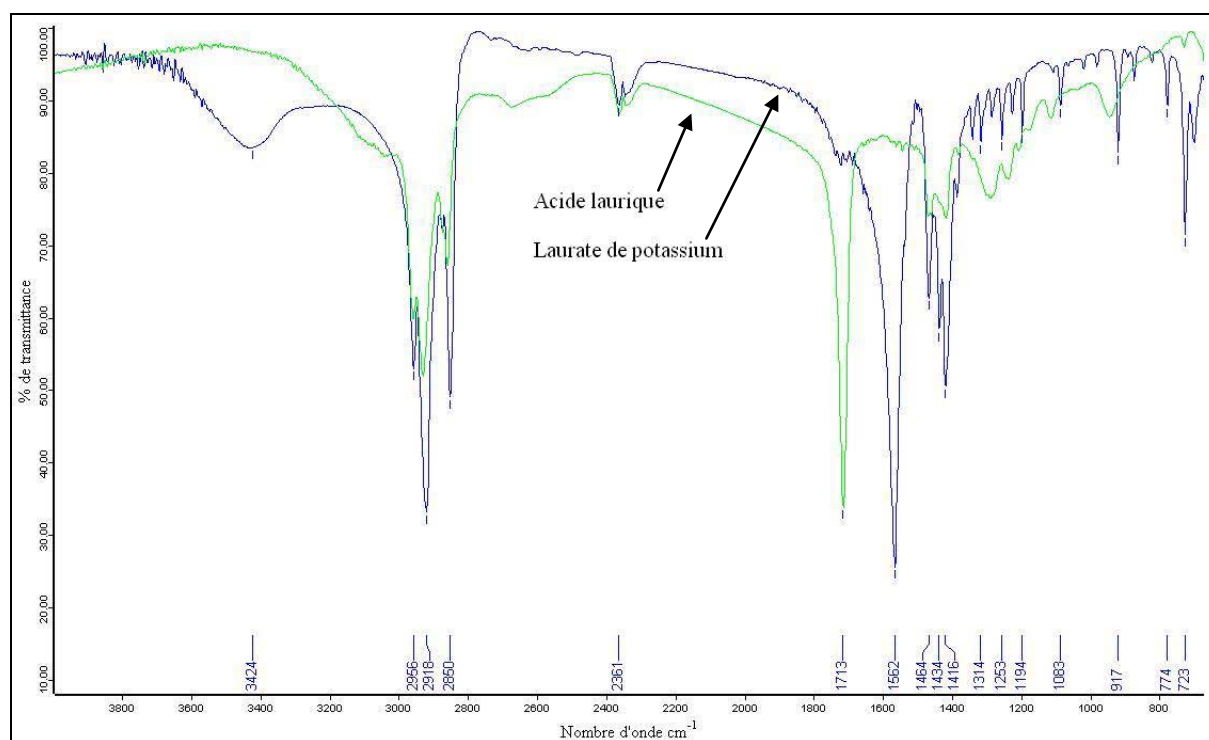


Figure 5. 1 : Comparaison des spectres IR de l'acide laurique et du laurate de potassium.

- L'anhydride octanoïque a été synthétisé selon le protocole suivant :

La réaction entre l'anhydride acétique et l'acide octanoïque conduit à la formation d'un anhydride mixte puis d'un anhydride symétrique gras (Figure 5. 4). La réaction a été conduite à 130°C avec un excès d'acide octanoïque (3 équivalent d'acide octanoïque par anhydride acétique). Après une heure de réaction, le milieu est distillé sous vide en

augmentant progressivement la température jusqu'à 160°C. La distillation se fait sans colonne de rectification et a pour but de favoriser la réaction en éliminant l'acide acétique formé. Une fois l'acide acétique éliminé, la distillation a pour but de retirer du milieu l'anhydride acétique et l'acide octanoïque n'ayant pas réagi. Le liquide dans le réacteur est analysé par HPLC.

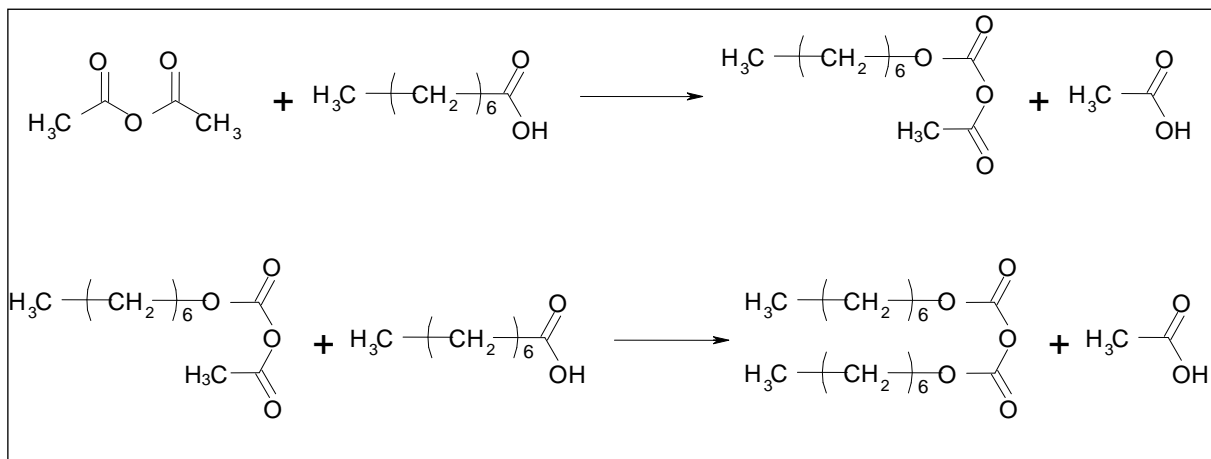


Figure 5. 2 : Réaction de synthèse de l'anhydride octanoïque.

Le chromatogramme de la phase organique (Figure 5. 5) issue de la réaction démontre la présence de l'anhydride octanoïque. Nous constatons aussi la présence résiduelle d'acide octanoïque et d'acide acétique en plus faible quantité. En revanche, l'anhydride mixte n'est pas présent dans le milieu. La présence d'acide octanoïque dans le milieu n'est pas un inconvénient dans le sens où ce composé réagira aussi sur la cellulose et augmentera donc le degré de substitution (DS).

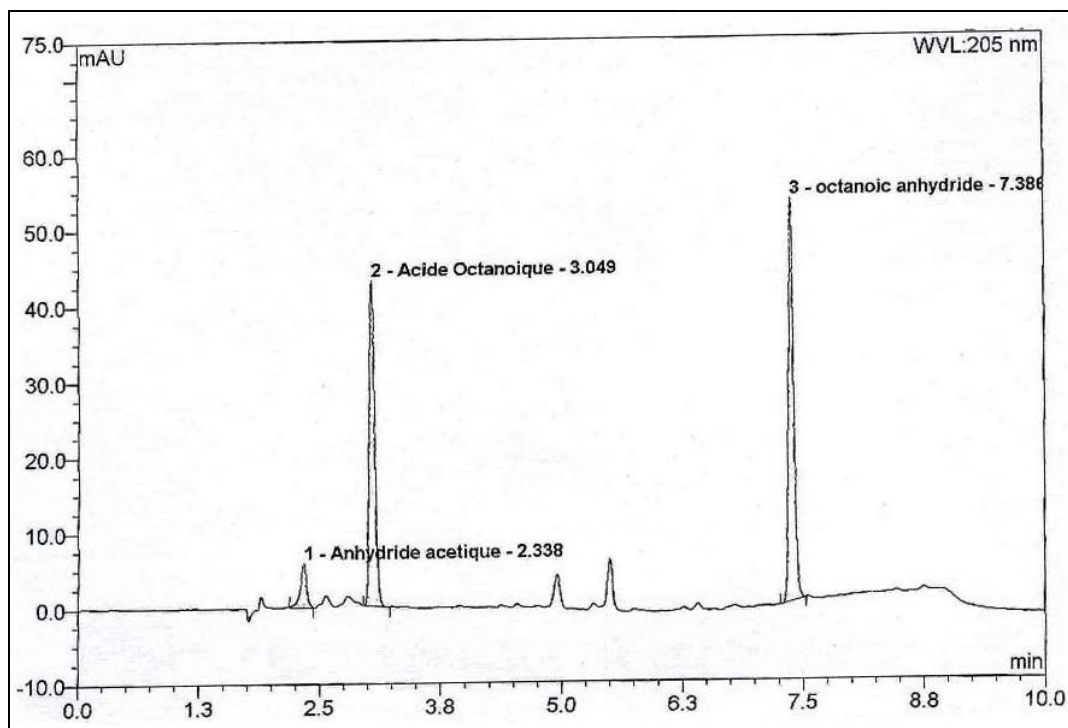


Figure 5. 3 : Chromatogramme HPLC du mélange issu de la synthèse d'anhydride octanoïque.

- Le prétraitement de la cellulose par mise en contact avec le catalyseur a été réalisé selon le protocole suivant:

La mise en contact entre la cellulose et le catalyseur est réalisée en phase aqueuse en suivant le protocole suivant :

- 3 grammes de laurate de potassium sont mélangés à 500 ml d'eau sous forte agitation jusqu'à dispersion complète,
- 10 grammes de cellulose sont ajoutés au mélange précédent toujours sous agitation,
- Le milieu est agité à 500 tr/min pendant 10 minutes puis filtré,
- Le solide est séché à l'étuve à 103°C pendant 12 heures.

Un spectre IR de la cellulose prétraitée a été réalisé. Il confirme la présence de laurate dans le solide par la présence d'une bande vers 1560 cm^{-1} caractéristique de la liaison C=O du laurate.

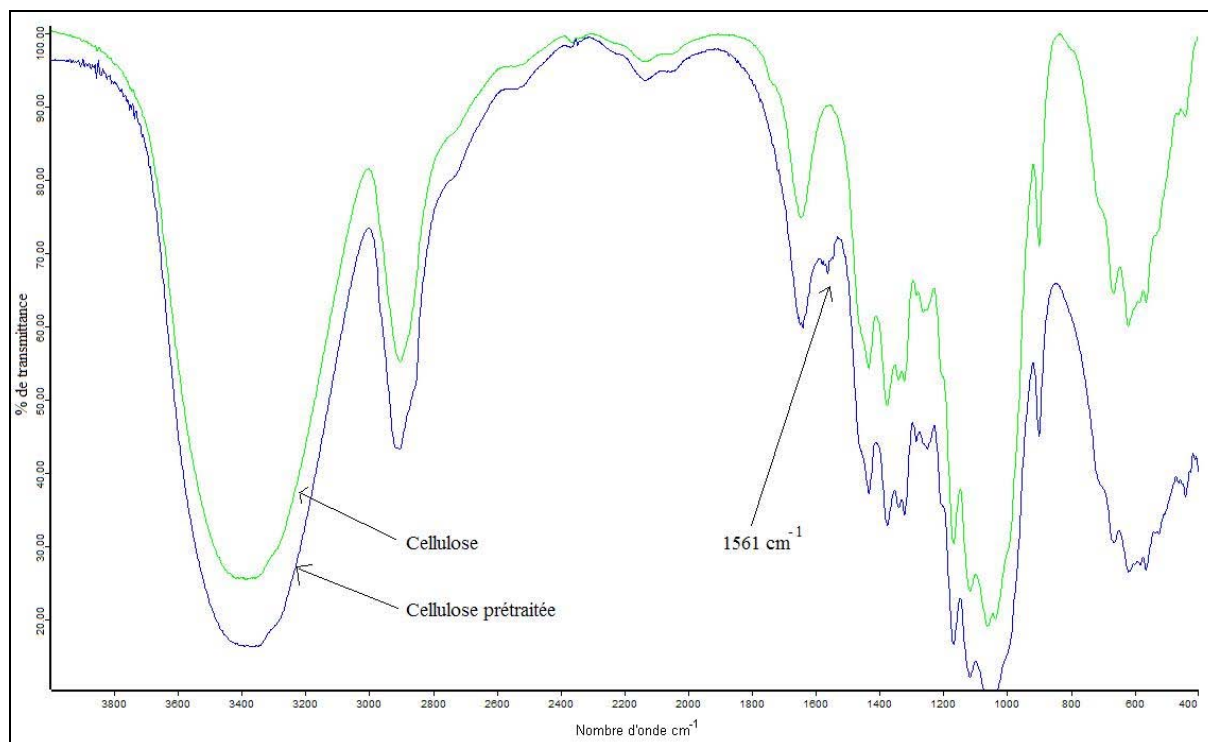


Figure 5. 4: Effet du prétraitement sur la cellulose sur le spectre IR de la cellulose (en vert cellulose non traitée, en bleu cellulose prétraitée)

- Le prétraitement de la cellulose par émulsion du milieu réactionnel a été réalisé selon le protocole suivant :
 - 10 éq/OH d'acide octanoïque, 10^{-2} éq/OH de laurate de potassium et 3,6 éq/OH d'eau sont mélangés et agité à 4000 tr/min pendant 5 minutes pour réaliser une émulsion (essai n°11 et 12),
 - La cellulose est ajoutée et le mélange est agité à 50 tr/min pendant 5 minutes (expérience 12),
 - Le milieu est versé dans le réacteur CO_2 supercritique (la cellulose est ajoutée dans le cas de l'expérience 11) et la réaction est conduite pendant 3 heures à 170°C et sous 150 bars.

Installation CO_2 supercritique

Les réactions en milieu CO_2 supercritique ont été réalisées dans une installation spécialement conçue pour la réactivité dans ce milieu. En effet, pour amener le CO_2 dans son état supercritique, il est non seulement nécessaire de disposer d'une pompe adéquate et de matériaux résistants aux pressions élevées de ce système mais aussi capables de prendre en

charge des réactifs chimiques et des catalyseurs. L'installation de marque TOP INDUSTRIE construite sur mesure est composée d'une pompe à palettes, d'un réacteur au choix (250 ml ou 1000 ml) régulé en température (enveloppe de résistances électriques pour le chauffage et circuit d'air comprimé pour le refroidissement). Ils sont équipés d'un agitateur mécanique à entraînement magnétique, d'un séparateur par détente de pression, d'une pompe d'alimentation à piston pour amener un produit liquide dans le réacteur sous pression et d'un système électronique de suivi des paramètres de la réaction (température, pression, alimentation en CO₂, agitation,...).

L'installation peut être découpée en trois zones (Figure 5. 1) :

La première est l'alimentation en CO₂. Elle va de la bouteille de CO₂ à l'entrée du réacteur. En ①, le CO₂ entre dans le circuit sous forme liquide (il est prélevé au fond de la bouteille). Afin de s'assurer qu'il restera dans la pompe sous forme liquide, le fluide passe dans un refroidisseur ② (échangeur de chaleur à l'eau). Il passe ensuite par un débitmètre puis il est comprimé dans la pompe pneumatique en ③. A la sortie de la pompe, il passe par un réchauffeur à résistance électrique (en ④) pour l'amener à température de réaction. Il rentre ensuite par le haut du réacteur (en ⑤).

La deuxième zone est constituée du réacteur et du séparateur (Figure 5. 2). Le réacteur est constitué du corps et d'un couvercle en acier inoxydable 1 4571. La fermeture s'effectue manuellement par un système de vis et d'écrous. L'étanchéité est assurée par un joint en téflon. Les réacteurs sont équipés d'un système de régulation de température contrôlée par

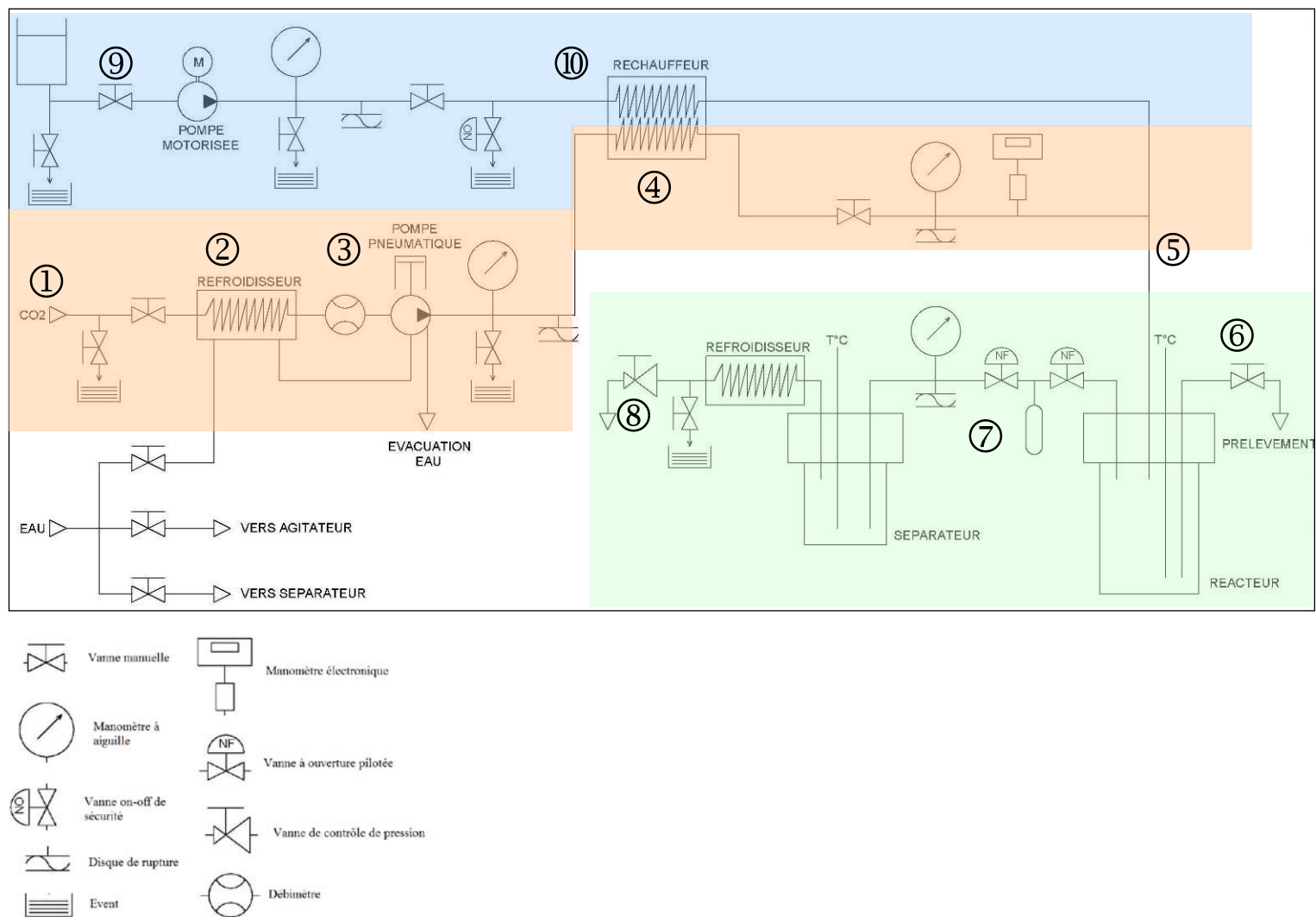


Figure 5. 5 :Schéma de principe de l'installation CO2 supercritique

une thermosonde placée à l'intérieur du réacteur. Une enveloppe de résistance électrique fournit l'énergie pour chauffer le réacteur, alors qu'un circuit d'air refroidi permet de diminuer et mieux réguler la température. Les réacteurs sont équipés d'un agitateur mécanique à entraînement magnétique possédant un couple de 90 N.m pouvant tourner jusqu'à 1200 tr/min. L'extrémité est composée d'une palle à trois branches.

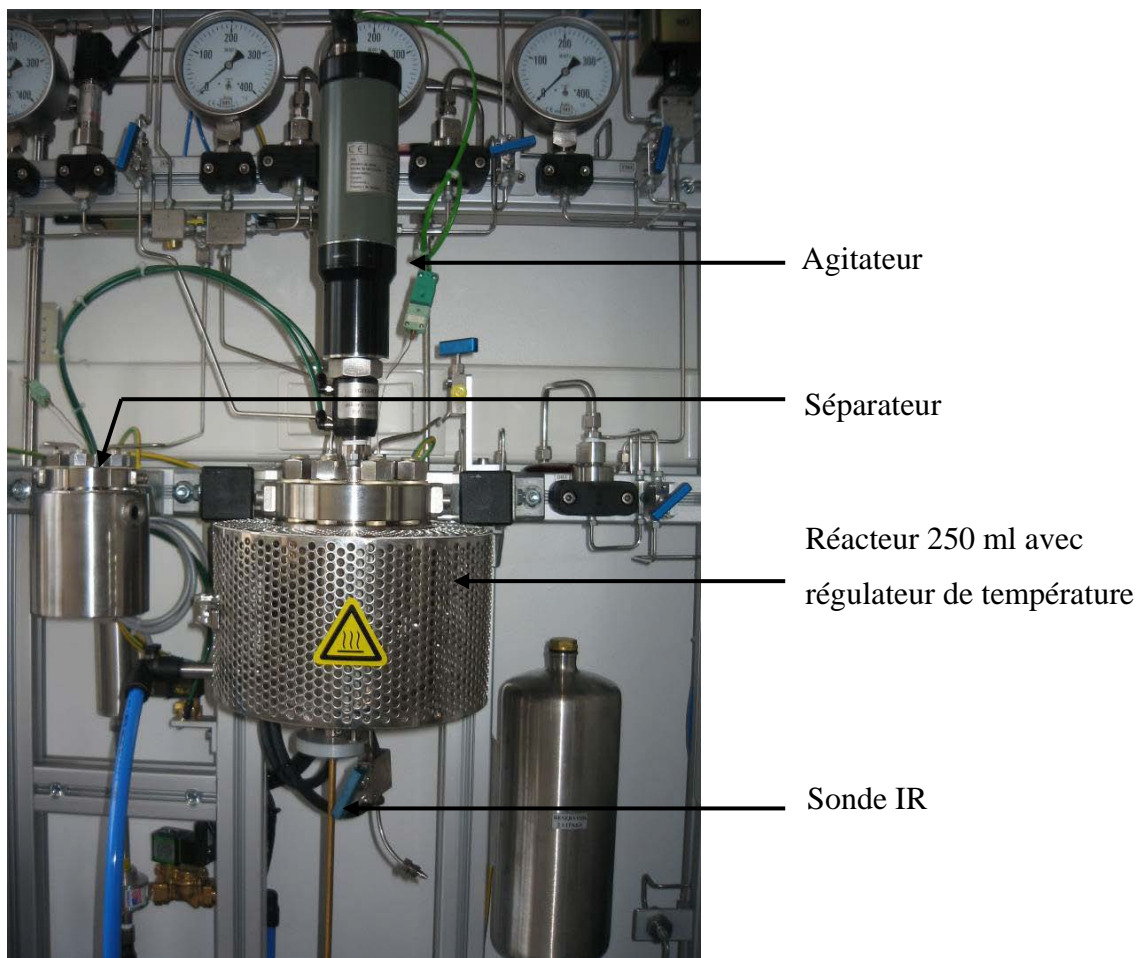


Figure 5. 6 : Réacteur 250 ml

Pendant la réaction, des prélèvements du milieu réactionnel peuvent être réalisés grâce à la vanne en ⑥. La pression dans le réacteur peut être régulée grâce à un système de fuite pilotée (en ⑦). Ce système est constitué de 2 vannes s'ouvrant alternativement et d'un volume mort. L'ouverture de la vanne coté réacteur permet le remplissage de ce volume mort. La fermeture de cette vanne suivie de l'ouverture de la vanne située du coté du séparateur permet la vidange du CO_2 situé dans le volume mort dans le séparateur. La fréquence de la séquence ouverture-fermeture est contrôlée manuellement. Bien qu'il soit possible de faire circuler le CO_2 dans le réacteur, il n'y a pas de système de recyclage. Après le séparateur, le fluide est évacué par une hotte aspirante (en ⑧)

Le séparateur a un volume de 50 ml. Il est entouré d'une double enveloppe permettant d'avoir une température différente de celle du réacteur (circulation d'un fluide caloporteur). Sa pression est réglable à l'aide de la vanne manuelle en 8.

- La troisième partie permet d'alimenter le réacteur en liquide. Elle est constituée d'une pompe à piston de 25 ml (en ⑨) pouvant alimenter la réaction jusqu'à 2,4 ml/min. La pompe permet de pressuriser le liquide et un réchauffeur à résistance électrique (en ⑩) permet d'amener le liquide à température de réaction. Le liquide est ensuite introduit par le haut du réacteur.

Cette installation supercritique est équipée d'un système d'analyse infra-rouge en ligne. Le système est constitué d'une sonde ATR (Attenuated Total Reflexion) avec une pointe en diamant et d'un spectrophotomètre. La sonde peut être insérée dans le réacteur, et des spectres IR peuvent être obtenus en continu pendant le déroulement des réactions.

Les conditions maximales d'utilisation de l'installation CO₂ supercritique sont les suivantes :

- *Température maximale = 250°C,*
- *Pression maximale = 250 bars,*
- *Alimentation en liquide par la pompe à cylindre comprise entre 0,1 et 2,4 ml/min,*
- *Température et pression maximales lors de l'utilisation de la sonde IR = 150°C et 150 bars.*

Solubilisation de la cellulose dans les liquides ioniques.

Les liquides ioniques sont utilisés sans aucun traitement préalable et utilisés dans l'état. La cellulose est introduite avec ou sans prétraitement (séchage ou mise en contact avec le catalyseur) à la température souhaitée. La dissolution de la cellulose est menée sous agitation jusqu'à obtention d'une solution libre de particules. La durée de dissolution dépend de la concentration de la cellulose dans le liquide ionique. Il faut, par exemple, 1 heure pour dissoudre 2 grammes de cellulose dans 100 grammes de BMIMCl.

Etude turbidimétrique.

La turbidité des binaires liquides ioniques/cellulose et des ternaire liquides ioniques/cellulose/eau est mesurée grâce à un turbidimètre de marque Hach Lange modèle 2100 P. Cet appareil mesure la turbidité des solutions à l'aide d'un faisceau de lumière blanche à 860 nm. Les vials de mesure ont une capacité d'environ 15 ml.

Pour l'étude de la solubilité maximale de la cellulose dans un liquide ionique, le protocole suivant a été suivi : La mesure de la dissolution maximale de la cellulose a été réalisée en ajoutant des quantités précises de cellulose (10 à 20 mg par ajout) dans un vial contenant le liquide ionique (environ 15 g) et équipé d'un barreau aimanté. La turbidité de l'échantillon a ensuite été mesurée toutes les 15 minutes jusqu'à obtenir une valeur constante. Puis, un autre ajout de cellulose a été réalisé et ainsi de suite. Entre chaque mesure, les vials ont été déposés dans un bain d'huile thermostaté. L'huile est préférée à l'eau pour éviter que le liquide ionique absorbe l'eau par hygroscopie

Pour l'étude de la l'influence de l'eau sur la solubilité de la cellulose dans un liquide ionique, le protocole suivant a été suivi : Des quantités précises d'eau (100 ou 200 µl) ont été ajoutées dans un vial contenant une solution de cellulose dans le liquide ionique (environ 15 g de liquide). La turbidité de l'échantillon a ensuite été mesurée toutes les 15 minutes jusqu'à obtenir une valeur constante. Puis, un autre ajout d'eau a été réalisé et ainsi de suite.

Purification par extraction à l'aide d'un appareil ASE.

L'appareil ASE (Accelerated Solvent Extractor) permet d'extraire les impuretés des solides issus des réactions d'estérification de la cellulose (les liquides ioniques et l'agent estérifiant utilisés dans la réaction). L'appareil utilisé est de marque Dionex, modèle ASE 200. Les solides sont placés dans des cellules fermées de 11, 22 ou 33 ml. Le solvant d'extraction est l'éthanol. Le programme utilisé est composé de 4 cycles décrits ci-après :

- Mise à température de la cellulose dans le four de l'ASE à 120°C,
- Remplissage de la cellulose d'éthanol et mise à la pression de 100 bars,
- Phase statique de 5 min,
- Vidage de la cellulose et remplissage avec de l'éthanol propre,

- Vidange sans phase statique,
- Séchage de la cellulose par un courant d'azote pendant 120 secondes,

Réaction d'estérification de la cellulose par l'acide octanoïque en milieu hétérogène.

La réaction est effectuée dans un réacteur supercritique de 250 ml. Tous les réactifs sont introduits dans le réacteur (cellulose avec ou sans traitement, acide octanoïque et laurate de potassium). Une fois le réacteur hermétiquement fermé, du CO₂ est introduit jusqu'à atteindre la pression maximale délivrée par la bouteille de CO₂. La température est alors portée à la valeur souhaitée et l'agitation est réglée à 800 tours par minute. Après seulement, du CO₂ est ajouté grâce à la pompe à palettes afin d'atteindre la pression désirée. Après réaction, le réacteur est lentement dépressurisé et refroidi afin de revenir à pression et température ambiantes. Le milieu réactionnel est filtré. Le solide est séparé par filtration, lavé à l'éthanol puis purifié par extraction à l'éthanol à l'aide d'un appareil ASE. Le produit ainsi obtenu est séché dans une étuve à 105°C pendant 24 heures. Le liquide est récupéré, ainsi que les liquides issus des lavages et sont condensés à l'aide d'un évaporateur rotatif (extraction du solvant de lavage) en vue d'un futur recyclage.

Réaction de transestérification de la cellulose par le laurate de méthyle en milieu hétérogène.

La réaction est effectuée dans un réacteur supercritique de 250 ml. Tous les réactifs sont introduits dans le réacteur (cellulose sans traitement, laurate de méthyle et laurate de potassium). Une fois le réacteur hermétiquement fermé, du CO₂ est introduit jusqu'à atteindre la pression maximale délivrée par la bouteille de CO₂. La température est alors portée à la valeur souhaitée et l'agitation est réglée à 800 tours par minute. Après seulement, du CO₂ est ajouté grâce à la pompe à palette afin d'atteindre la pression désirée. Après réaction, le réacteur est lentement dépressurisé et refroidi afin de revenir à pression et température ambiante. Le milieu réactionnel est filtré. Le solide est séparé par filtration, lavé à l'éthanol puis purifié par extraction à l'éthanol à l'aide d'un appareil ASE. Le produit ainsi obtenu est séché dans une étuve à 105°C pendant 24 heures. Le liquide est récupéré, ainsi que les liquides issus des lavages et sont condensés à l'aide d'un évaporateur rotatif (extraction du solvant de lavage) en vue d'un futur recyclage.

Réaction d'estérification de la cellulose par l'acide octanoïque en milieu LiCl/DMAc.

Pour notre essai, nous avons utilisé les conditions suivantes (inspirées des travaux de doctorat de Vaca-Garcia [163]) :

- *Dissolution de 2 g de cellulose dans un mélange de 8,4 g de LiCl et 100 ml de DMAc à 90°C*
- *Chauffage à 125°C,*
- *Ajout de 10 éq/OH d'acide octanoïque et 0,01 éq/OH de laurate de potassium,*
- *Réaction pendant 3 heures,*
- *Précipitation du milieu dans un mélange contenant 70% d'éthanol et 30% d'eau,*
- *Filtration, lavage à l'éthanol sur le filtre et purification à l'aide d'un appareil ASE à l'éthanol,*
- *Séchage à l'étuve à 103°C pendant plusieurs heures,*
- *Le solide est analysé par IR, DMA, GC et analyse élémentaire.*

Réaction d'estérification de la cellulose par l'acide octanoïque en milieu homogène.

La réaction est effectuée dans un réacteur de 250 ml équipé d'un réfrigérant et d'un agitateur mécanique. Dans ce dispositif, sont introduits le liquide ionique et la cellulose à dissoudre. Lorsque le système est limpide, l'acide octanoïque et le catalyseur sont ajoutés dans le réacteur. La synthèse se déroule sous agitation (500 tpm) à la température et pendant la durée choisies. En fin de réaction, le réacteur est refroidi jusqu'à une température de 80°C. Le mélange réactionnel est versé dans 2 litres d'éthanol afin de faire précipiter la cellulose et le biopolymère estérifié. Le solide est séparé par filtration, lavé à l'éthanol puis purifié par extraction à l'éthanol à l'aide d'un appareil ASE. Le produit ainsi obtenu est séché dans une étuve à 105°C pendant 24 heures. Le liquide est récupéré, ainsi que les liquides issus des lavages et sont condensés à l'aide d'un évaporateur rotatif (extraction du solvant de lavage) en vue d'un futur recyclage.

Réaction d'estérification de la cellulose par le chlorure d'octanoyle en milieu homogène.

La réaction est effectuée dans un réacteur de 250 ml équipé d'un réfrigérant et d'un agitateur mécanique. Dans ce dispositif, sont introduits le liquide ionique et la cellulose à dissoudre. Lorsque le système est limpide, le chlorure d'octanoyle est ajouté dans le réacteur. La synthèse se déroule sous agitation (500 tpm) à la température et pendant la durée choisies. En fin de réaction, le réacteur est refroidi jusqu'à une température de 80°C. Le mélange réactionnel est versé dans 2 litres d'éthanol afin de faire précipiter la cellulose et le biopolymère estérifié. Le solide est séparé par filtration, lavé à l'éthanol puis purifié par extraction à l'éthanol à l'aide d'un appareil ASE. Le produit ainsi obtenu est séché dans une étuve à 105°C pendant 24 heures. Le liquide est récupéré, ainsi que les liquides issus des lavages et sont condensés à l'aide d'un évaporateur rotatif (extraction du solvant de lavage) en vue d'un futur recyclage.

Réaction d'estérification de la cellulose par l'anhydride octanoïque en milieu homogène.

La réaction est effectuée dans un réacteur de 250 ml équipé d'un réfrigérant et d'un agitateur mécanique. Dans ce dispositif, sont introduits le liquide ionique et la cellulose à dissoudre. Lorsque le système est limpide, le l'anhydride octanoïque est ajouté dans le réacteur. La synthèse se déroule sous agitation (500 tpm) à la température et pendant la durée choisies. En fin de réaction, le réacteur est refroidi jusqu'à une température de 80°C. Le mélange réactionnel est versé dans 2 litres d'éthanol afin de faire précipiter la cellulose et le biopolymère estérifié. Le solide est séparé par filtration, lavé à l'éthanol puis purifié par extraction à l'éthanol à l'aide d'un appareil ASE. Le produit ainsi obtenu est séché dans une étuve à 105°C pendant 24 heures. Le liquide est récupéré, ainsi que les liquides issus des lavages et sont condensés à l'aide d'un évaporateur rotatif (extraction du solvant de lavage) en vue d'un futur recyclage.

Analyses par spectroscopie Infrarouge (IR).

Un appareil Bruker (Tensor 27) de spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier (FTIR) a été utilisé pour l'obtention des spectres pour les échantillons solides préparés sous forme de pastilles à l'aide de 300 mg de KBr.

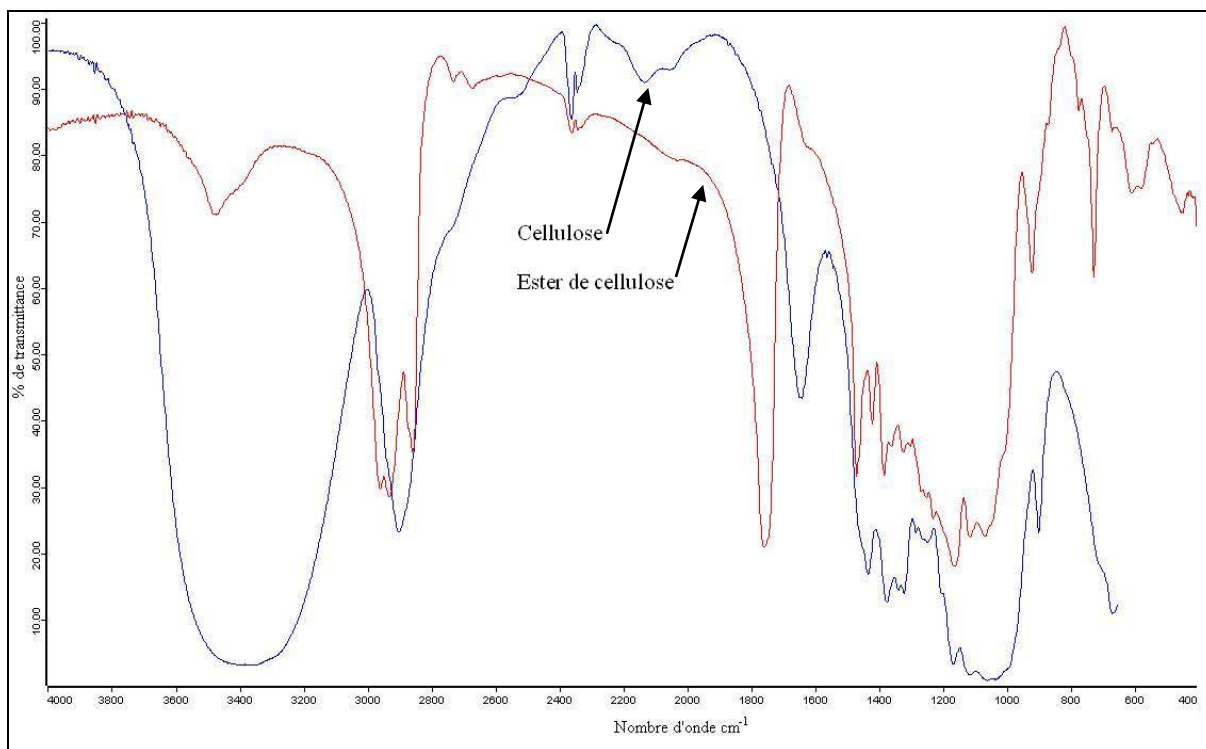


Figure 5. 7 : Spectres caractéristiques de la cellulose et des esters gras de cellulose.

Le même appareil couplé à une sonde ATR diamant a été utilisé pour la réalisation de spectres pour les échantillons liquides. Les spectres sont obtenus directement par immersion de la sonde dans le liquide à analyser.

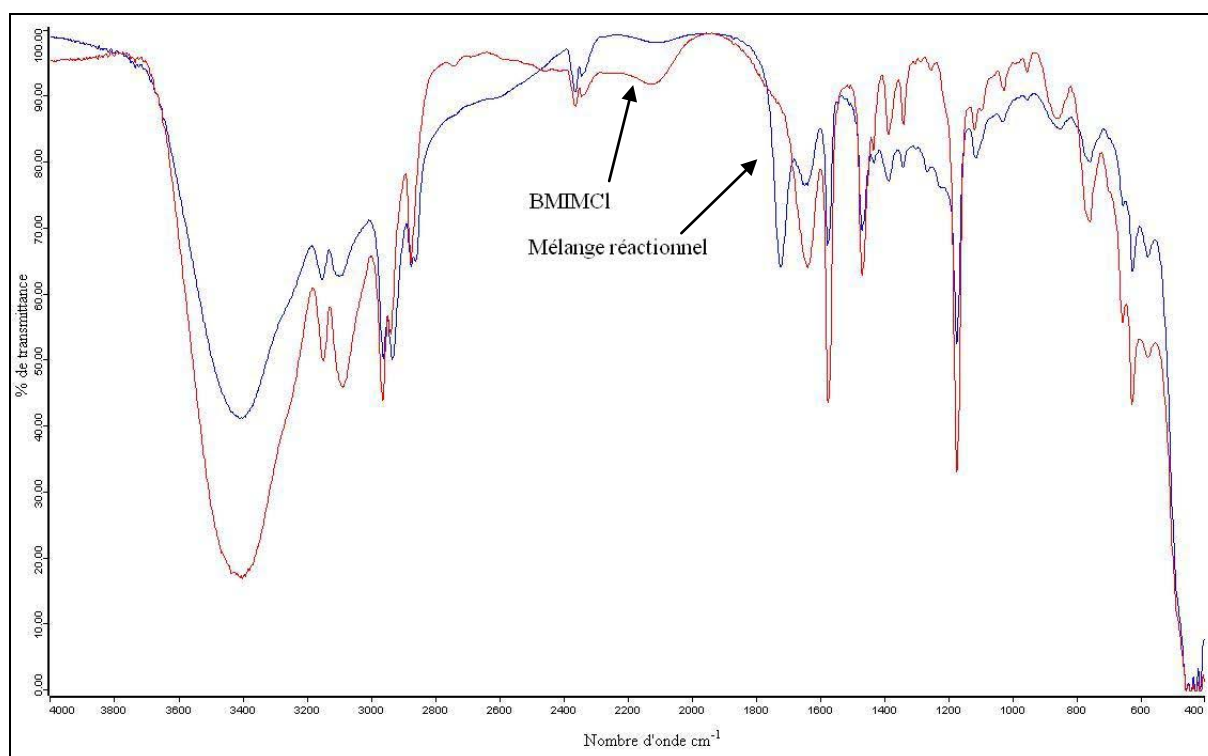


Figure 5. 8 : Spectre en phase liquide d'un mélange réactionnel (en bleu) et du BMIMCl (en rouge)

Analyses par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (^{13}C -RMN).

Les spectres RMN des esters de cellulose synthétisés sont réalisés en phase solide afin d'obtenir des spectres CP-MAS (Cross Polarized – Magic Angle Spinning) ^{13}C -RMN à l'aide d'un appareil Bruker Avance 400WB.

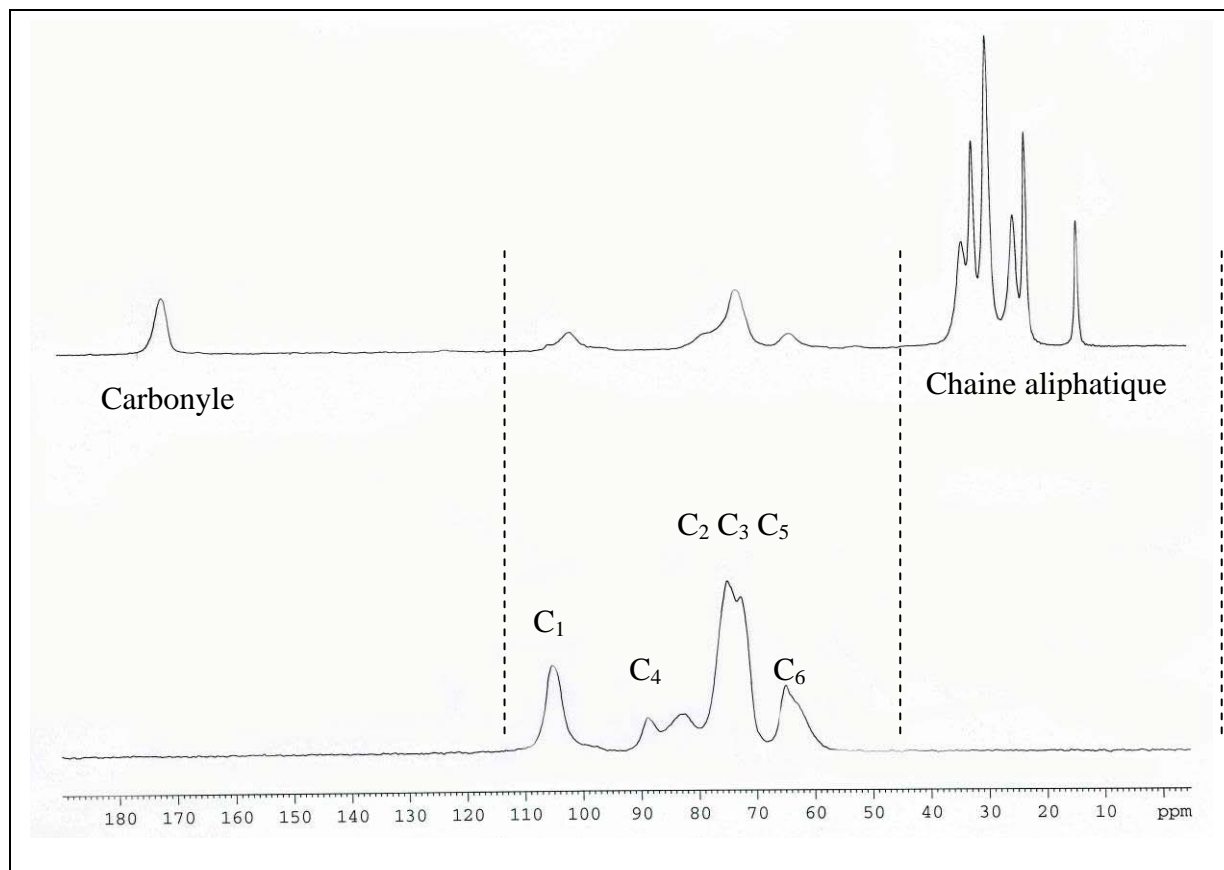


Figure 5. 9 : Spectres RMN caractéristiques de la cellulose (en bas) et d'un ester gras de cellulose de DS = 3 (en haut).

Des spectres 2D ont été réalisés avec la méthode HEPICOR grâce au même appareil. Cette expérience permet de déterminer le couplage entre les atomes de carbone et ceux d'hydrogène et ainsi conclure sur la présence de liaison covalente entre la cellulose et les chaînes aliphatiques grasses greffées.

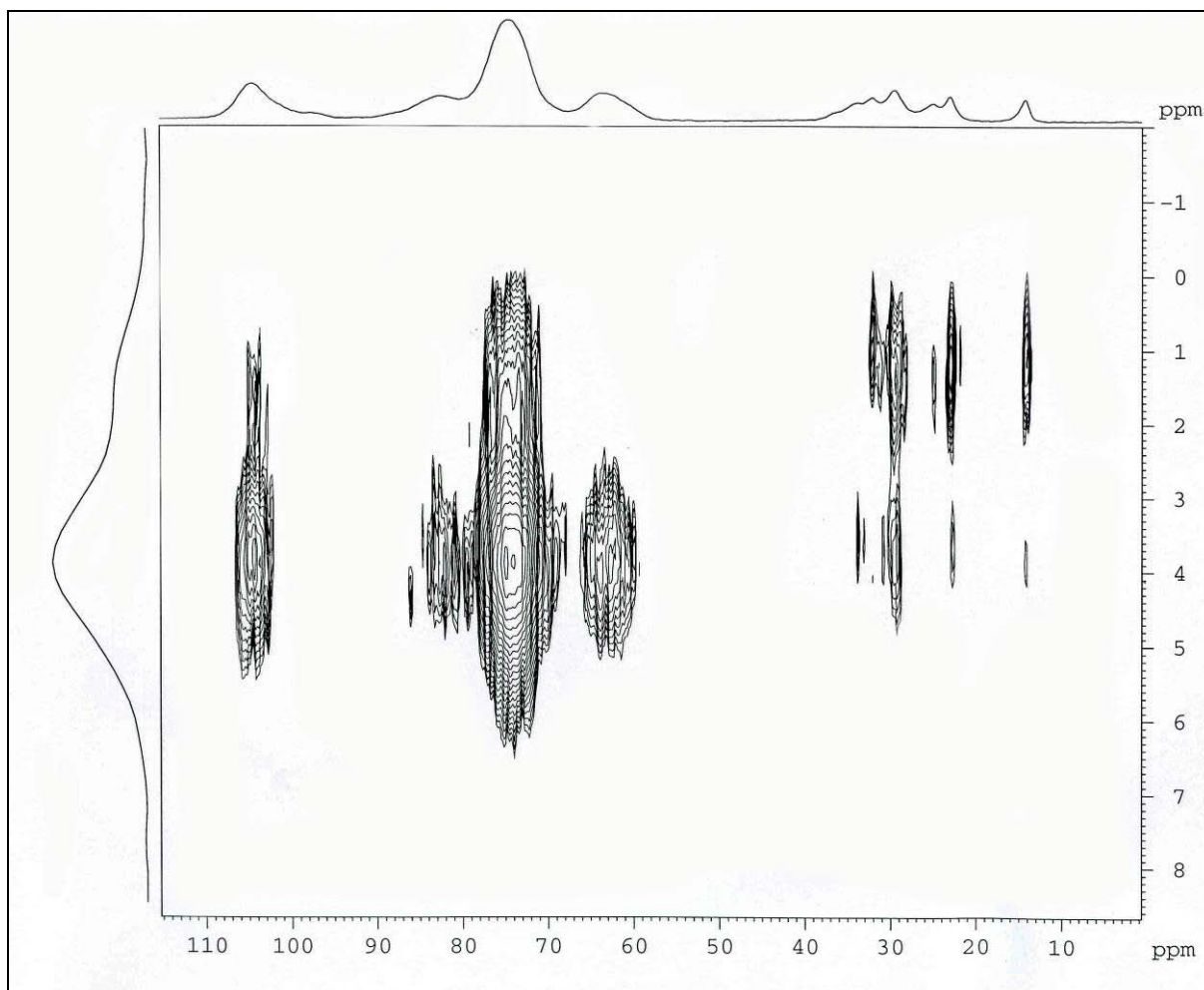


Figure 5. 10 : Exemple de spectres 3D HEPCOR pour un ester gras de cellulose DS = 0,17

Détermination de l'humidité de la cellulose.

Une analyse thermogravimétrique des échantillons de cellulose est réalisée pour déterminer leur pourcentage d'humidité à l'aide d'une balance Sartorius MA30. L'échantillon placé sur la balance subit un chauffage afin d'éliminer l'eau présent à l'intérieur. Le pourcentage d'humidité est déduit par la différence de masse avant et après chauffage.

Détermination de la densité vraie de la cellulose avec ou sans traitement CO₂ supercritique.

Un échantillon d'environ 1,5 g d' α -D-glucose a été placé dans un réacteur CO₂ supercritique de marque SITEC utilisé à l'école des mines d'Albi-Carmaux (EMAC) dans le laboratoire RAPSODIE (Centre de Recherche d'Albi en génie des Procédés des Solides

Divisés, de l'Energie et de l'Environnement) dirigé par le Professeur Jacques Fages. L'expérience a été conduite pendant 1 heure à 120°C sous 150 bars. La mesure de densité a été réalisée avant puis après ce traitement à l'aide d'un pycnomètre à hélium (modèle Accupic 1330 de marque micrometrics). L'échantillon de cellulose (d'une masse précise) est soumis à 99 cycles de vide puis la chambre contenant l'échantillon est remplie d'azote. Après remplissage, le gaz est dirigé dans une cellule de volume connu. De la pression dans ce volume nous pouvons déduire la quantité d'hélium par l'intermédiaire de la loi des gaz parfaits. La quantité d'hélium donne ainsi la quantité de « vide » présente dans le volume contenant l'échantillon et ainsi sa densité.

Détermination du degré de substitution des esters gras de cellulose par analyse chromatographique en phase gazeuse.

Les degrés de substitution des esters gras de cellulose synthétisés en phase homogène et hétérogène ont été déterminés grâce à une méthode mise au point par Peydecastaing et al. [168] au sein du laboratoire. Elle consiste en la transestérification des esters de cellulose en esters méthyliques par action de l'hydroxyde de triméthylsulphonium (TMSH) dans l'éther de tert-butyl méthyl (MTBE) et leur dosage par GC.

Une quantité précise d'esters de cellulose (10 à 20 mg) est placée dans un vial de 2 ml. 500 µl d'une solution d'acide pentadécanoïque (étalon interne) dans le MTBE et 200 µl de TMSH sont ajoutés. Les vials sont agités dans un incubateur pendant 60 minutes à 75°C et 1200 tours par minute. Une fois l'échantillon refroidi et le solide décanté, le surnageant est analysé par GC.

L'analyse GC est réalisée sur un chromatographe VARIAN 3900 équipé d'un injecteur split/splitless et d'un détecteur par ionisation de flamme (FID). La séparation est réalisée grâce à une colonne CP-Select CB pour les esters d'acide méthylique gras (CP7419 commandé chez Varian). L'hélium est utilisé comme gaz vecteur à un débit de 1,2 ml/min. Les températures de l'injecteur et du détecteur sont réglées à 260°C. Le four est à 110°C pendant 4 minutes puis augmente jusqu'à 230°C avec une pente de 15°C/min puis reste à 230°C pendant 7 minutes. Les débits de gaz dans le détecteur sont 25, 30 et 300 ml/min pour l'hélium, l'hydrogène et l'air respectivement. Seul 1 µl est injecté pour chaque échantillon.

Analyse thermomécanique dynamique (DMA).

Un appareil de DMA Tritec 2000 DMA possédant un module en cantilever simple en flexion avec une portée de 10 mm a été utilisé. La DMA a pour but de mettre en évidence les températures de transition ayant un effet sur les propriétés mécaniques de composés solides comme par exemple la température de transition vitreuse (T_g). Un échantillon (sous forme d'éprouvette solide ou de poudre) est soumis à des oscillations hors résonance de fréquences précises et la force nécessaire et le déplacement de cet échantillon sont mesurés. Une rampe de température est aussi appliquée à cet échantillon. Les propriétés viscoélastiques du matériau provoquent un déphasage entre la contrainte appliquée et la réponse du matériau apparaît. Il est noté δ et sa tangente correspond au facteur d'amortissement (damping) de l'échantillon. Grâce aux dimensions de l'échantillon, le programme de l'appareil calcule deux autres grandeurs E' et E'' (E' = module élastique ou de conservation, E'' = module de perte). Ces trois grandeurs sont liées par la relation :

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

Ces trois grandeurs sont caractéristiques des propriétés viscoélastiques du matériau.

Dans notre cas, les échantillons en poudre sont placés entre deux feuilles d'aluminium. Les échantillons sont soumis à un balayage de fréquences (2 ou 3 fréquences entre 1 et 10 Hz) pour une température donnée. Ensuite la température change et l'échantillon est de nouveau soumis à ces oscillations. Le balayage de température est réalisé de -30°C à 230°C . Pour chaque température et chaque fréquence d'oscillation, l'appareil mesure le déplacement de l'échantillon et la force appliquée pour le déplacer. L'appareil réalise ensuite une transformation de Fourier pour calculer les modules E' et E'' et la tangente de l'angle δ . Ces valeurs sont ensuite reportées dans un graphique en fonction de la température. Quand la température d'étude arrive aux alentours d'une transition thermique (vitreuse ou fusion), le déplacement et la force appliquée changent radicalement en raison d'un ramollissement de la matière. Aussi, les modules et le déphasage changent aussi

Les fréquences de la charge ont été fixées à 1, 5 et 10 et Le module de conservation (E'), le module de perte (E'') et le facteur de perte ($\tan \delta$) ont été mesurés entre -25°C et 250°C avec une vitesse de chauffe de $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Les échantillons sont placés dans une enveloppe en aluminium repliable.

Thermopressage des esters gras de cellulose thermoplastiques.

Le thermopressage des esters gras de cellulose est réalisé à l'aide d'une thermopresse de marque Pynette modèle MAPA 50T. Les échantillons sont soumis à une contrainte thermique et physique suivant le programme suivant :

- Les deux plateaux (haut et bas) sont chauffés à 170°C,
- Les échantillons sont placés entre deux plaques et soumis à une pression de 5 bars pendant 5 min afin de monter l'échantillon en température.
- La pression est ensuite portée à 50 bars avec une rampe de 30 bar par min,
- La pression est maintenue pendant 15 minutes,
- La pression est réduite progressivement (2 bar / min) jusqu'à ouverture de la presse.

Les échantillons obtenus sont alors de formes et d'épaisseurs irrégulières du fait de l'absence de moule.

Références

- ^[1]PEREZ, S. and MAZEAU, K., "Conformations, structures, and morphologies of celluloses", in *Polysaccharides (2nd Edition)*, Ed. SEVERIAN, D. 2005, Marcel Dekker, Inc, New York. p. 41-68.
- ^[2]NEVELL, T.P. and ZERONIAN, S.H., "Cellulose chemistry fundamentals", in *Cellulose Chemistry and Its Application*, Ed. NEVELL, T.P. and ZERONIAN, S.H. 1985, Horwood, Chichester. p. 15-29.
- ^[3]LIN, J.S., TANG, M.Y. and FELLERS, J.F., The structures of cellulose. *ACS Symposium Series*. 340: 233-254 (1987).
- ^[4]ATALLA, R.H. and VANDERHART, D.L., Native cellulose: a composite of two distinct crystalline forms. *Science*. 223: 283-285 (1984).
- ^[5]YOUNG, R.A., "Cellulose: Structure, Modification, and Hydrolysis", ed. ROWELL, R.M. 1986, Wiley-Interscience, New York.
- ^[6]GARDNER, K.H. and BLACKWELL, J., Structure of native cellulose. *Biopolymers*. 13: 1975-2001 (1974).
- ^[7]SARKO, A. and MUGGLI, R., Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. III. Valonia cellulose and cellulose II. *Macromolecules*. 7: 486-494 (1974).
- ^[8]VALENTINE, L., Sorption of moisture by polymers. I. Effect of crystallinity. *Journal of Polymer Science*. 27: 313-333 (1958).
- ^[9]SCALLAN, A.M., The accommodation of water within pulp fibers. *Fibre-Water Interaction Papermaking, Transformation Symposium*. 1: 9-29 (1978).
- ^[10]ROBERTSON, A.A., Interactions of liquids with cellulose. *Tappi*. 53: 1331-1339 (1970).
- ^[11]ROBERTSON, A.A., Cellulose-liquid interactions. *Pulp & Paper Magazine of Canada*. 65: T171-T177 (1964).
- ^[12]ZERONIAN, S.H., "Intercrystalline swelling of cellulose", in *Cellulose Chemistry and Its Application*, Ed. NEVELL, T.P. and ZERONIAN, S.H. 1985, Horwood, Chichester. p. 138-158.
- ^[13]KLEMM, D., PHILIPP, B., HEINZE, T., HEINZE, U. and WAGENKNECHT, W., "Comprehensive Cellulose Chemistry, Volume 1: Fundamentals and Analytical Methods". 1998, Wiley, New York.
- ^[14]ZERONIAN, S.H., "Intracrystalline swelling of cellulose", in *Cellulose Chemistry and Its Application*, Ed. NEVELL, T.P. and ZERONIAN, S.H. 1985, Horwood, Chichester. p. 159-180.
- ^[15]PHILIPP, B., Organic solvents for cellulose. *Polymer News*. 6: 170-175 (1990).
- ^[16]JOHNSON, D.C., "Solvents for cellulose", in *Cellulose Chemistry and Its Application*, Ed. NEVELL, T.P. and ZERONIAN, S.H. 1985, Horwood, Chichester. p. 181-201.
- ^[17]EGAL, M., BUDTOVA, T. and NAVARD, P., The dissolution of microcrystalline cellulose in sodium hydroxide-urea aqueous solutions. *Cellulose*. 15: 361-370 (2008).

- [18] LEIPNER, H., FISCHER, S., BRENDLER, E. and VOIGT, W., Structural changes of cellulose dissolved in molten salt hydrates. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 201: 2041-2049 (2000).
- [19] FISCHER, S., VOIGT, W. and FISCHER, K., The behavior of cellulose in hydrated melts of the composition $\text{LiX} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{I}^-, \text{NO}_3^-, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{ClO}_4^-$). *Cellulose*. 6: 213-219 (1999).
- [20] FISCHER, S., LEIPNER, H., BRENDLER, E., VOIGT, W. and FISCHER, K., Molten inorganic salt hydrates as cellulose solvents. *ACS Symposium Series*. 737: 143-150 (1999).
- [21] SWATLOSKI, R.P., SPEAR, S.K., HOLBREY, J.D. and ROGERS, R.D., Dissolution of cellulose with ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*. 124: 4974-4975 (2002).
- [22] HEINZE, T., "Chemical functionalization of cellulose", in *Polysaccharides (2nd Edition)*, Ed. SEVERIAN, D. 2005, Marcel Dekker, Inc, New York. p. 551-590.
- [23] PHILIPP, B., NEHLS, I., WAGENKNECHT, W. and SCHNABELRAUCH, M., Carbon-13 NMR spectroscopic study of the homogeneous sulfation of cellulose and xylan in the dinitrogen tetroxide-DMF system. *Carbohydrate Research*. 164: 107-116 (1987).
- [24] WAGENKNECHT, W., NEHLS, I. and PHILIPP, B., Studies on the regioselectivity of cellulose sulfation in a nitrogen oxide (N_2O_4)-*N,N*-dimethylformamide-cellulose system. *Carbohydrate Research*. 240: 245-252 (1993).
- [25] SAIKIA, C.N., DUTTA, N.N. and BORAH, M., Thermal behavior of some homogeneously esterified products of high α -cellulose pulps of fast growing plant species. *Thermochimica Acta*. 219: 191-203 (1993).
- [26] HEINZE, T., LIEBERT, T., KLUFERS, P. and MEISTER, F., Carboxymethylation of cellulose in unconventional media. *Cellulose*. 6: 153-165 (1999).
- [27] JOHNSON, D.L., *Compounds dissolved in cyclic amine oxides*, US Patent 3447939, 1966
- [28] OLARU, N., OLARU, L., STOLERIU, A. and TIMPU, D., Carboxymethyl cellulose synthesis in organic media containing ethanol and/or acetone. *Journal of Applied Polymer Science*. 67: 481-486 (1998).
- [29] BRANDT, L., Cellulose ethers. *Industrial Polymers Handbook*. 3: 1569-1613 (2001).
- [30] WADSWORTH, L.C. and DAPONTE, D., "Cellulose esters", in *Cellulose Chemistry and Its Application*, Ed. NEVELL, T.P. and ZERONIAN, S.H. 1985, Horwood, Chichester. p. 344-362.
- [31] KNILL, C.J. and KENNEDY, J.F., "Cellulosic biomass-derived products", in *Polysaccharides (2nd Edition)*, Ed. SEVERIAN, D. 2005, Marcel Dekker, Inc, New York. p. 937-956.
- [32] GUO, J.X. and GRAY, D.G., "Lyotropic cellulosic liquid crystals", in *Cellulose Polymers, Blends Composites*, Ed. GILBERT, R.D. 1994, Hanser, Munich. p. 25-45.
- [33] EL SEOUD, O.A. and HEINZE, T., Organic esters of cellulose: New perspectives for old polymers. *Advances in Polymer Science*. 186: 103-149 (2005).
- [34] MCCORMICK, C.L. and DAWSEY, T.R., Preparation of cellulose derivatives via ring-opening reactions with cyclic reagents in lithium chloride/*N,N*-dimethylacetamide. *Macromolecules*. 23: 3606-3610 (1990).

- [35] MCCORMICK, C.L. and LICHATOWICH, D.K., Homogeneous solution reactions of cellulose, chitin, and other polysaccharides to produce controlled-activity pesticide systems. *Journal of Polymer Science, Polymer Letters Edition*. 17: 479-484 (1979).
- [36] MCCORMICK, C.L. and SHEN, T.S., Cellulose dissolution and derivatization in lithium chloride/*N,N*-dimethylacetamide solutions. *Macromolecular Solutions: Solvent-Properties Related Polymers*, [Paper Symposium]. 101-107 (1982).
- [37] "Handbook of Chemistry and Physics". 2007 - 2008,
- [38] IBRAHIM, A.A., NADA, A.M.A., HAGEMANN, U. and SEOUD, O.A.E., Preparation of dissolving pulp from sugarcane bagasse, and its acetylation under homogeneous solution condition. *Holzforschung*. 50: 221-225 (1996).
- [39] TERBOJEVICH, M., COSANI, A., FOCHER, B., GASTALDI, G., WU, W., MARSANO, E. and CONIO, G., Solution properties and mesophase formation of 4-phenylbenzoylcellulose. *Cellulose*. 6: 71-87 (1999).
- [40] PAWLOWSKI, W.P., SANKAR, S.S., GILBERT, R.D. and FORNES, R.E., Synthesis and solid state carbon-13 NMR studies of some cellulose derivatives. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. 25: 3355-3362 (1987).
- [41] PAWLOWSKI, W.P., GILBERT, R.D., FORNES, R.E. and PURRINGTON, S.T., The liquid-crystalline properties of selected cellulose derivatives. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. 26: 1101-1110 (1988).
- [42] DIAMANTOGLU, M. and KUHNE, H., Reactions of cellulose in homogeneous solution. *Papier*. 42: 690-696 (1988).
- [43] VACA-GARCIA, C., THIEBAUD, S., BORREDON, M.E. and GOZZELINO, G., Cellulose esterification with fatty acids and acetic anhydride in lithium chloride/*N,N*-dimethylacetamide medium. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 75: 315-319 (1998).
- [44] REGIANI, A.M., FROLLINI, E., MARSON, G.A., ARANTES, G.M. and EL SEOUD, O.A., Some aspects of acylation of cellulose under homogeneous solution conditions. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. 37: 1357-1363 (1999).
- [45] EL SEOUD, O.A., MARSON, G.A., CIACCO, G.T. and FROLLINI, E., An efficient, one-pot acylation of cellulose under homogeneous reaction conditions. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 201: 882-889 (2000).
- [46] EDGAR, K.J., ARNOLD, K.M., BLOUNT, W.W., LAWNICZAK, J.E. and LOWMAN, D.W., Synthesis and properties of cellulose acetoacetates. *Macromolecules*. 28: 4122-4128 (1995).
- [47] HEINZE, T., DICKE, R., KOSCHELLA, A., KULL, A.H., KLOHR, E.-A. and KOCH, W., Effective preparation of cellulose derivatives in a new simple cellulose solvent. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 201: 627-631 (2000).
- [48] CIACCO, G.T., LIEBERT, T.F., FROLLINI, E. and HEINZE, T.J., Application of the solvent dimethyl sulfoxide/tetrabutyl-ammonium fluoride trihydrate as reaction medium for the homogeneous acylation of Sisal cellulose. *Cellulose*. 10: 125-132 (2003).
- [49] SEALEY, J.E., SAMARANAYAKE, G., TODD, J.G. and GLASSER, W.G., Novel cellulose derivatives. IV. Preparation and thermal analysis of waxy esters of cellulose. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. 34: 1613-1620 (1996).

- [50] GLASSER, W.G., BECKER, U. and TODD, J.G., Novel cellulose derivatives. Part VI. Preparation and thermal analysis of two novel cellulose esters with fluorine-containing substituents. *Carbohydrate Polymers*. 42: 393-400 (2000).
- [51] HEINZE, T. and SCHALLER, J., New water soluble cellulose esters synthesized by an effective acylation procedure. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 201: 1214-1218 (2000).
- [52] EDGAR, K.J., PECORINI, T.J. and GLASSER, W.G., Long-chain cellulose esters: preparation, properties, and perspective. *ACS Symposium Series*. 688: 38-60 (1998).
- [53] IWATA, T., FUKUSHIMA, A., OKAMURA, K. and AZUMA, J.-I., DSC study on regioselectively substituted cellulose heteroesters. *Journal of Applied Polymer Science*. 65: 1511-1515 (1997).
- [54] DAVE, V. and GLASSER, W.G., Cellulose-based fibers from liquid-crystalline solutions. III. Processing and morphology of cellulose and cellulose hexanoate esters. *Journal of Applied Polymer Science*. 48: 683-699 (1993).
- [55] GLASSER, W.G., SAMARANAYAKE, G., DUMAY, M. and DAVE, V., Novel cellulose derivatives. III. Thermal analysis of mixed esters with butyric and hexanoic acid. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. 33: 2045-2054 (1995).
- [56] ARAI, K. and OGIWARA, Y., Homogeneous butyration of cellulose dissolved in dimethyl sulfoxide-formaldehyde system. *Sen'i Gakkaishi*. 36: T82-T84 (1980).
- [57] MOROOKA, T., NORIMOTO, M., YAMADA, T. and SHIRAISHI, N., Viscoelastic properties of (cellulose oligo-oxymethylene ether) acylates. *Journal of Applied Polymer Science*. 27: 4409-4419 (1982).
- [58] MIYAGI, Y., SHIRAISHI, N., YOKOTA, T., YAMASHITA, S. and HAYASHI, Y., Preparation and thermal properties of acetates derived from cellulose dissolved in DMSO-PF. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 3: 59-78 (1983).
- [59] SEYMOUR, R.B. and JOHNSON, E.L., Acetylation of DMSO:PF solutions of cellulose. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*. 16: 1-11 (1978).
- [60] LEONI, R. and BALDINI, A., The acetylation of cellulose in the dimethylacetamide-paraformaldehyde system. *Carbohydrate Polymers*. 2: 298-301 (1982).
- [61] SHIMIZU, Y., NAKAYAMA, A. and HAYASHI, J., Preparation of cellulose esters with aromatic carboxylic acids. *Sen'i Gakkaishi*. 49: 352-6 (1993).
- [62] SHIMIZU, Y. and HAYASHI, J., A new method for cellulose acetylation with acetic acid. *Sen'i Gakkaishi*. 44: 451-456 (1988).
- [63] WANG, P. and TAO, B.Y., Characterization of plasticized and mixed long-chain fatty cellulose esters. *ACS Symposium Series*. 723: 77-87 (1999).
- [64] WALDEN, P., Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bulletin of Academic Science of St. Petersburg*. 405-422 (1914).
- [65] HURLEY, F.H. and WIER, T.P., JR., Electrodeposition of metals from fused quaternary ammonium salts. *Journal of the Electrochemical Society*. 98: 203-206 (1951).

- [66] WILKES, J.S., LEVISKY, J.A., WILSON, R.A. and HUSSEY, C.L., Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. *Inorganic Chemistry*. 21: 1263-1264 (1982).
- [67] WILKES, J.S. and ZAWOROTKO, M.J., Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 965-967 (1992).
- [68] WASSERSCHIED, P. and KEIM, W., Ionic liquids - new \"solutions\" for transition metal catalysis. *Angewandte Chemie, International Edition*. 39: 3772-3789 (2000).
- [69] FULLER, J., BREDAS, A.C. and CARLIN, R.T., Ionic liquid-polymer gel electrolytes from hydrophilic and hydrophobic ionic liquids. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 459: 29-34 (1998).
- [70] CULL, S.G., HOLBREY, J.D., VARGAS-MORA, V., SEDDON, K.R. and LYE, G.J., Room-temperature ionic liquids as replacements for organic solvents in multiphase bioprocess operations. *Biotechnology and Bioengineering*. 69: 227-233 (2000).
- [71] FADEEV, A.G. and MEAGHER, M.M., Opportunities for ionic liquids in recovery of biofuels. *Chemical Communications*. 295-296 (2001).
- [72] KOSMULSKI, M., OSTERYOUNG, R.A. and CISZKOWSKA, M., Diffusion coefficients of ferrocene in composite materials containing ambient temperature ionic liquids. *Journal of the Electrochemical Society*. 147: 1454-1458 (2000).
- [73] WELTON, T., Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chemical Reviews*. 99: 2071-2083 (1999).
- [74] CHAUVIN, Y., MUSSMANN, L. and OLIVIER, H., A novel class of versatile solvents for two-phase catalysis: hydrogenation, isomerization, and hydroformylation of alkenes catalyzed by rhodium complexes in liquid 1,3-dialkylimidazolium salts. *Angewandte Chemie*. 34: 2698-700 (1996).
- [75] LI, D., HAN, B. and LIU, Z., Grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate onto isotactic poly(propylene) using supercritical CO₂ as a solvent and swelling agent. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 202: 2187-2194 (2001).
- [76] NGO, T.T., MCCARNEY, J., BROWN, J.S., LAZZARONI, M.J., COUNTS, K., LIOTTA, C.L. and ECKERT, C.A., Surface modification of polybutadiene facilitated by supercritical carbon dioxide. *Journal of Applied Polymer Science*. 88: 522-530 (2003).
- [77] PARSHALL, G.W., Catalysis in molten salt media. *Journal of the American Chemical Society*. 94: 8716-8719 (1972).
- [78] BRASSE, C.C., ENGLERT, U., SALZER, A., WAFFENSCHMIDT, H. and WASSERSCHIED, P., Ionic Phosphine Ligands with Cobaltocenium Backbone: Novel Ligands for the Highly Selective, Biphasic, Rhodium-Catalyzed Hydroformylation of 1-Octene in Ionic Liquids. *Organometallics*. 19: 3818-3823 (2000).
- [79] SELLIN, M.F., WEBB, P.B. and COLE-HAMILTON, D.J., Continuous flow homogeneous catalysis: hydroformylation of alkenes in supercritical fluid-ionic liquid biphasic mixtures. *Chemical Communications*. 781-782 (2001).
- [80] KAUFMANN, D.E., NOUROOZIAN, M. and HENZE, H., Molten salts as an efficient medium for palladium-catalyzed C-C coupling reactions. *Synlett*. 1091-1092 (1996).

- [81] BOHM, V.P.W. and HERRMANN, W.A., Coordination chemistry and mechanisms of metal-catalyzed C-C coupling reactions; Part 12 nonaqueous ionic liquids: superior reaction media for the catalytic Heck-vinylation of chloroarenes. *Chemistry--A European Journal*. 6: 1017-1025 (2000).
- [82] CARMICHAEL, A.J., EARLE, M.J., HOLBREY, J.D., MCCORMAC, P.B. and SEDDON, K.R., The Heck Reaction in Ionic Liquids: A Multiphasic Catalyst System. *Organic Letters*. 1: 997-1000 (1999).
- [83] XU, L., CHEN, W. and XIAO, J., Heck Reaction in Ionic Liquids and the in Situ Identification of N-Heterocyclic Carbene Complexes of Palladium. *Organometallics*. 19: 1123-1127 (2000).
- [84] XU, L., CHEN, W., ROSS, J. and XIAO, J., Palladium-Catalyzed Regioselective Arylation of an Electron-Rich Olefin by Aryl Halides in Ionic Liquids. *Organic Letters*. 3: 295-297 (2001).
- [85] JAEGER, D.A. and TUCKER, C.E., Diels-Alder reactions in ethylammonium nitrate, a low-melting fused salt. *Tetrahedron Letters*. 30: 1785-1788 (1989).
- [86] HOLBREY, J.D. and SEDDON, K.R., Ionic Liquids. *Clean Technologies and Environmental Policy*. 1: 223-236 (1999).
- [87] BOON, J.A., LEVISKY, J.A., PFLUG, J.L. and WILKES, J.S., Friedel-Crafts reactions in ambient-temperature molten salts. *Journal of Organic Chemistry*. 51: 480-483 (1986).
- [88] CAMMARATA, L., KAZARIAN, S.G., SALTER, P.A. and WELTON, T., Molecular states of water in room temperature ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 3: 5192-5200 (2001).
- [89] JIANG, T., CHANG, Y., ZHAO, G., HAN, B. and YANG, G., Effect of ionic liquids on the chemical equilibrium of esterification of carboxylic acids with alcohols. *Synthetic Communications*. 34: 225-230 (2004).
- [90] LI, X. and ELI, W., A green approach for the synthesis of long chain aliphatic acid esters at room temperature. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 279: 159-164 (2008).
- [91] GANESHPURE, P.A., GEORGE, G. and DAS, J., Bronsted acidic ionic liquids derived from alkylamines as catalysts and mediums for Fischer esterification: Study of structure-activity relationship. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 279: 182-186 (2008).
- [92] MARCILLA, R., DE GEUS, M., MECERREYES, D., DUXBURY, C.J., KONING, C.E. and HEISE, A., Enzymatic polyester synthesis in ionic liquids. *European Polymer Journal*. 42: 1215-1221 (2006).
- [93] LEE, S.H., DANG, D.T., HA, S.H., CHANG, W.-J. and KOO, Y.-M., Lipase-catalyzed synthesis of fatty acid sugar esters using extremely supersaturated sugar solution in ionic liquids. *Biotechnology and Bioengineering*. 99: 1-8 (2007).
- [94] GRAENACHER, C., *Cellulose solutions*, US Patent 1943176, 1934
- [95] PRZYBYSZ, K., DRZEWINSKA, E., STANISLAWSKA, A., WYSOCKA-ROBAK, A., CIENIECKA-ROSLONKIEWICZ, A., FOKSOWICZ-FLACZYK, J. and PERNAK, J., Ionic Liquids and Paper. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 44: 4599-4604 (2005).
- [96] EL SEOUD, O.A., KOSCHELLA, A., FIDALE, L.C., DORN, S. and HEINZE, T., Applications of ionic liquids in carbohydrate chemistry: a window of opportunities. *Biomacromolecules*. 8: 2629-2647 (2007).

- [97] ZHU, S., WU, Y., CHEN, Q., YU, Z., WANG, C., JIN, S., DING, Y. and WU, G., Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review. *Green Chemistry*. 8: 325-327 (2006).
- [98] HEINZE, T., SCHWIKAL, K. and BARTHEL, S., Ionic liquids as reaction medium in cellulose functionalization. *Macromolecular Bioscience*. 5: 520-525 (2005).
- [99] MOULTHROP, J.S., SWATLOSKI, R.P., MOYNA, G. and ROGERS, R.D., High-resolution ^{13}C NMR studies of cellulose and cellulose oligomers in ionic liquid solutions. *Chemical Communications*. 1557-1559 (2005).
- [100] REMSING, R.C., SWATLOSKI, R.P., ROGERS, R.D. and MOYNA, G., Mechanism of cellulose dissolution in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride: a ^{13}C and $^{35/37}\text{Cl}$ NMR relaxation study on model systems. *Chemical Communications*. 1271-1273 (2006).
- [101] LIEBERT, T. and HEINZE, T., Interaction of ionic liquids with polysaccharides 5. solvents and reaction media for the modification of cellulose. *Bioresources*. 3: 576-601 (2008).
- [102] SCHLUFTER, K., SCHMAUDER, H.-P., DORN, S. and HEINZE, T., Efficient homogeneous chemical modification of bacterial cellulose in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride. *Macromolecular Rapid Communications*. 27: 1670-1676 (2006).
- [103] SWATLOSKI, R.P., ROGERS, R.D. and HOLBREY, J.D., *Dissolution and processing of cellulose using ionic liquids, cellulose solution, and regenerating cellulose*, World Patent 1.029.329, 2003
- [104] WU, J., ZHANG, J., ZHANG, H., HE, J., REN, Q. and GUO, M., Homogeneous acetylation of cellulose in a new ionic liquid. *Biomacromolecules*. 5: 266-268 (2004).
- [105] ZHANG, H., WU, J., ZHANG, J. and HE, J., 1-Allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: A new and powerful nonderivatizing solvent for cellulose. *Macromolecules*. 38: 8272-8277 (2005).
- [106] BARTHEL, S. and HEINZE, T., Acylation and carbanilation of cellulose in ionic liquids. *Green Chemistry*. 8: 301-306 (2006).
- [107] LIU, C.F., SUN, R.C., ZHANG, A.P., REN, J.L. and GENG, Z.C., Structural and thermal characterization of sugarcane bagasse cellulose succinates prepared in ionic liquid. *Polymer Degradation and Stability*. 91: 3040-3047 (2006).
- [108] LIU, C.F., SUN, R.C., ZHANG, A.P., REN, J.L., WANG, X.A., QIN, M.H., CHAO, Z.N. and LUO, W., Homogeneous modification of sugarcane bagasse cellulose with succinic anhydride using a ionic liquid as reaction medium. *Carbohydrate Research*. 342: 919-926 (2007).
- [109] POEHLER, H. and KIRAN, E., Volumetric Properties of Carbon Dioxide + Acetone at High Pressures. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 42: 379-383 (1997).
- [110] POEHLER, H. and KIRAN, E., Volumetric Properties of Carbon Dioxide + Ethanol at High Pressures. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 42: 384-388 (1997).
- [111] ZHANG, X., HAN, B., HOU, Z., ZHANG, J., LIU, Z., JIANG, T., HE, J. and LI, H., Why do co-solvents enhance the solubility of solutes in supercritical fluids? new evidence and opinion. *Chemistry-A European Journal*. 8: 5107-5111 (2002).

- [112] FRIEDMANN, G., GUILBERT, Y. and CATALA, J.M., Chemical modification of polymers in supercritical CO₂. Grafting of isocyanato-isopropyl groups onto poly(ethylene-co-vinyl alcohol) chain. *European Polymer Journal*. 36: 13-20 (1999).
- [113] DONG, Z., LIU, Z., HAN, B., PEI, X., LIU, L. and YANG, G., Modification of isotactic polypropylene films by grafting methyl acrylate using supercritical CO₂ as a swelling agent. *Journal of Supercritical Fluids*. 31: 67-74 (2004).
- [114] LIU, Z., SONG, L., DAI, X., YANG, G., HAN, B. and XU, J., Grafting of methyl methacrylate onto isotactic polypropylene film using supercritical CO₂ as a swelling agent. *Polymer*. 43: 1183-1188 (2001).
- [115] LIU, Z., DONG, Z., HAN, B., WANG, J., HE, J. and YANG, G., Composites Prepared by the Polymerization of Styrene within Supercritical CO₂-Swollen Polypropylene. *Chemistry of Materials*. 14: 4619-4623 (2002).
- [116] PELLERIN, P., Comparing extraction by traditional solvents with supercritical extraction: An economic and environmental standpoint. *Proceedings of the 6th International Symposium on Supercritical Fluids, Versailles*. 11-15 (2003).
- [117] PERRUT, M., Supercritical Fluid Applications: Industrial Developments and Economic Issues. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 39: 4531-4535 (2000).
- [118] MARR, R. and GAMSE, T., Use of supercritical fluids for different processes including new developments-a review. *Chemical Engineering and Processing*. 39: 19-28 (2000).
- [119] UDUYA SANKAR, K., Supercritical fluid carbon dioxide technology for extraction of spices and other high value bioactive compounds. *Supercritical Fluid Processing*. 155-167 (1994).
- [120] GUARISE, G.B. and PETER, S., Carbon dioxide as a supercritical solvent, in fatty acid refining: Theory and practice. *Separation Fluid Processing of Food and Biomaterials*. 27-43 (1982).
- [121] BRUNNER, G. and PETER, S., On the solubility of glycerides and fatty acids in compressed gases in the presence of an entrainer. *Separation Science and Technology*. 17: 199-214 (1982).
- [122] NGUYEN, U., EVANS, D.A. and FRANKMAN, G., Natural antioxidants produced by supercritical extraction. *Separation Fluid Processing of Food and Biomaterials*. 103-113 (1994).
- [123] WILSON, R.E., KEITH, P.C., JR. and HAYLETT, R.E., Liquid propane. Use in dewaxing, deasphalting and refining heavy oils. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 28: 1065-78 (1936).
- [124] GEARHART, J.A. and GARWIN, L., ROSE process improves resid feed. *Hydrocarbon Process*. 55: 125-128 (1976).
- [125] AUERBACH, E.B., *Fractionating oils such as mineral oils*, US Patent 1805751, 1931
- [126] FAGES, J., MARTY, A., DELGA, C., CONDORET, J.S., COMBES, D. and FRAYSSINET, P., Use of supercritical CO₂ for bone delipidation. *Biomaterials*. 15: 650-656 (1994).
- [127] FAGES, J., JEAN, E., FRAYSSINET, P., MATHON, D., POIRIER, B., AUTEFAGE, A. and LARZUL, D., Bone allografts and supercritical processing: effects on osseointegration and viral safety. *Journal of Supercritical Fluids*. 13: 351-356 (1998).

- [128] WANG, H., HIRAHARA, M., GOTO, M. and HIROSE, T., Extraction of flame retardants from electronic printed circuit board by supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*. 29: 251-256 (2004).
- [129] LACK, E., GAMSE, T. and MARRE, R., Organic chemical reactions and catalysis in supercritical fluid media. *Supercritical Fluid Technology in Materials Science and Engineering*. 87-188 (2002).
- [130] SAKAKURA, T., CHOI, J.-C. and YASUDA, H., Transformation of Carbon Dioxide. *Chemical Reviews*. 107: 2365-2387 (2007).
- [131] JESSOP, P.G., Homogeneous catalysis using supercritical fluids: Recent trends and systems studied. *Journal of Supercritical Fluids*. 38: 211-231 (2006).
- [132] KIM, S.-I., CHU, F., DUENO, E.E. and JUNG, K.W., Alkyl carbonates: efficient three component coupling of aliphatic alcohols, CO₂, and alkyl halides in the presence of Cs₂CO₃. *Journal of Organic Chemistry*. 64: 4578-4579 (1999).
- [133] FUJITA, S.-I., BHANAGE, B.M., ARAI, M. and IKUSHIMA, Y., Synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol in the presence of methyl iodide and base catalysts under mild conditions: effect of reaction conditions and reaction mechanism. *Green Chemistry*. 3: 87-91 (2001).
- [134] CAO, F.-H., FANG, D.-Y., LIU, D.-H. and YING, W.-Y., Catalytic esterification of carbon dioxide and methanol for the preparation of dimethyl carbonate. *ACS Symposium Series*. 852: 159-167 (2003).
- [135] CUI, H., WANG, T., WANG, F., GU, C., WANG, P. and DAI, Y., One-pot synthesis of dimethyl carbonate using ethylene oxide, methanol, and carbon dioxide under supercritical conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 42: 3865-3870 (2003).
- [136] CHOI, J.-C., HE, L.-N., YASUDA, H. and SAKAKURA, T., Selective and high yield synthesis of dimethyl carbonate directly from carbon dioxide and methanol. *Green Chemistry*. 4: 230-234 (2002).
- [137] GRASER, F. and WICKENHAEUSER, G., *Conditioning of finely divided crude organic pigments*, US Patent 4451654, 1984
- [138] IVERSEN, S., TOMMY LARSEN, T., OLE HENRIKSEN, O. and FELSVANG, K., The world's first commercial supercritical wood treatment plant. *Proceedings of the 6th International Symposium on Supercritical Fluids, Versailles*. 445-450 (2003).
- [139] GUNEYA, O. and AKGERMAN, A., Synthesis of controlled-release products in supercritical medium. *AIChE Journal*. 48: 856-866 (2002).
- [140] ALESSI, P., CORTESI, A. and KIKIC, I., Effect of operating parameters on the impregnation of polymers with drugs. *Proceedings of the 5th Meeting on Supercritical Fluids, Nice*. 373-378 (1998).
- [141] MAGNAN, C., BAZAN, C., CHARBIT, F., JOACHIM, J. and CHARBIT, G., Impregnation of porous supports with active substances by means of supercritical fluids. *Process Technology Proceedings*. 12: 509-514 (1996).
- [142] DE GIORGI, M.R., CADONI, E., MARICCA, D. and PIRAS, A., Dyeing polyester fibres with disperse dyes in supercritical CO₂. *Dyes and Pigments*. 45: 75-79 (2000).

- [143] NGO, T.T., LIOTTA, C.L., ECKERT, C.A. and KAZARIAN, S.G., Supercritical fluid impregnation of different azo-dyes into polymer: in situ UV/Vis spectroscopic study. *Journal of Supercritical Fluids*. 27: 215-221 (2003).
- [144] BACH, E., CLEVE, E. and SCHOLLMAYER, E., Treatment of textiles in supercritical CO₂: New results. *Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids, Antibes*. 385-388 (2000).
- [145] TAVANA, A. and RANDOLPH, A.D., Manipulating solids CSD in a supercritical fluid crystallizer: carbon dioxide-benzoic acid. *AIChE Journal*. 35: 1625-30 (1989).
- [146] SANCHEZ, I. and RODGERS, P., Solubility of gases in polymers. *Pure Applied Chemistry*. 62: 2107-2114 (1990).
- [147] REVERCHON, E., DONSI, G. and GORGOGLIONE, D., Salicylic acid solubilization in supercritical CO₂ and its micronization by RESS. *Journal of Supercritical Fluids*. 6: 241-248 (1993).
- [148] YEO, S.D., LIM, G.B., DEBENEDETTI, P.G. and BERNSTEIN, H., Formation of microparticulate protein powders using a supercritical fluid antisolvent. *Biotechnology and Bioengineering*. 41: 341-346 (1993).
- [149] THIERING, R., DEGHANI, F., DILLOW, A. and FOSTER, N.R., The influence of operating conditions on the dense gas precipitation of model proteins. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 75: 29-41 (2000).
- [150] GHADERI, R., ARTURSSON, P. and CARLFORS, J., A new method for preparing biodegradable microparticles and entrapment of hydrocortisone in dl-PLG microparticles using supercritical fluids. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. 10: 1-9 (2000).
- [151] HANNA, M.H. and YORK, P., *Methods and apparatus for particle formation*, World Patent 9959710, 1999
- [152] BRATT, M.O. and TAYLOR, P.C., Synthesis of Carbonates and Related Compounds from Carbon Dioxide via Methanesulfonyl Carbonates. *Journal of Organic Chemistry*. 68: 5439-5444 (2003).
- [153] LI, D. and MCHUGH, M.A., Solubility behavior of ethyl cellulose in supercritical fluid solvents. *Journal of Supercritical Fluids*. 28: 225-231 (2004).
- [154] KIRAN, E. and POHLER, H., Alternative solvents for cellulose derivatives: miscibility and density of cellulosic polymers in carbon dioxide + acetone and carbon dioxide + ethanol binary fluid mixtures. *Journal of Supercritical Fluids*. 13: 135-141 (1998).
- [155] KAKUCHI, T., MIURA, Y., TAKAHASHI, K., IDOGAWA, K., KAGA, H. and SASAKI, A., Synthesis of cellulose carbamate using supercritical fluid. *Kobunshi Ronbunshu*. 58: 502-506 (2001).
- [156] KAKUCHI, T., Synthesis of polysaccharide derivatives in supercritical fluid. *Cellulose Communications*. 8: 66-70 (2001).
- [157] PEYDECASTAING, J., GIRARDEAU, S., VACA-GARCIA, C. and BORREDON, M.E., Long chain cellulose esters with very low DS obtained with non-acidic catalysis. *Cellulose*. 13: 95-103 (2006).
- [158] GIRARDEAU, S., ABURTO, J., VACA-GARCIA, C., ALRIC, I., BORREDON, E. and GASET, A., An original method of esterification of cellulose and starch. *Biorelated Polymers: Sustainable*

- Polymer Science and Technology, [Combined Proceedings of the International Conference on Biopolymer Technology], 1st, Coimbra, Portugal, Sept. 29-Oct. 1, 1999 and 2nd, Ischia (Naples), Italy, Oct. 25-27, 2000. 53-59 (2001).*
- [159] VACA-GARCIA, C., GIRARDEAU, S. and BORREDON, M.E., Hydrophobicization of cotton fibers by reaction with fatty acids : The emulsion method. *Abstracts of Papers, 221st ACS National Meeting, San Diego, CA, United States, April 1-5, 2001. CELL-033 (2001).*
- [160] VACA-GARCIA, C., BORREDON, M.E. and GASET, A., *Method for making a cellulose or starch fatty ester by esterification or transesterification*, WO Patent 2000050493, 2000
- [161] VACA-GARCIA, C., GIRARDEAU, S., DESCHAMPS, G., NICOLAS, D., CARUEL, H., BORREDON, M.E. and GASET, A., *Method for making a cellulosic or starchy material hydrophobic*, WO Patent 2000050492, 2000
- [162] VACA-GARCIA, C. and BORREDON, M.E., Solvent-free fatty acylation of cellulose and lignocellulosic wastes. Part 2. Reactions with fatty acids. *Bioresource Technology*. 70: 135-142 (1999).
- [163] VACA-GARCIA, C., *Étude de la réactivité de la cellulose et de déchets lignocellulosiques sur des acides gras et des esters d'acides gras en milieu hétérogène solide-liquide. Obtention de matériaux thermoplastiques et hydrophobes*, thèse de doctorat n°1379, INP de Toulouse, 1997, pp. 222
- [164] ANASTAS, P. and WARNER, J., "Green Chemistry: Theory and Practice". 1998, Oxford university press,
- [165] CHRAPAVA, S., TOURAUD, D., ROSENAU, T., POTTHAST, A. and KUNZ, W., The investigation of the influence of water and temperature on the LiCl/DMAc/cellulose system. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 5: 1842-1847 (2003).
- [166] APELBLAT, A. and KORIN, E., The vapor pressures of saturated aqueous solutions of sodium chloride, sodium bromide, sodium nitrate, sodium nitrite, potassium iodate, and rubidium chloride at temperatures from 227 K to 323 K. *Journal of Chemical Thermodynamics*. 30: 59-71 (1998).
- [167] MAZZA, M., CATANA, D.-A., VACA-GARCIA, C. and CECUTTI, C., Influence of water on the dissolution of cellulose in selected ionic liquids. *Cellulose*. On line first (2008).
- [168] PEYDECASTAING, J., VACA-GARCIA, C. and BORREDON, E., Accurate determination of the degree of substitution of long chain cellulose esters. *Cellulose*. On line first (2008).

Résumé

L'estérification de la cellulose a été réalisée dans deux milieux non-conventionnels. D'un côté, Le CO₂ supercritique a permis l'obtention d'esters de cellulose à très faible degré de substitution (DS) en milieu hétérogène. D'un autre côté, les liquides ioniques utilisés ont permis de réaliser l'estérification de la cellulose en milieu homogène et d'obtenir des composés avec un large choix de DS. Parmi ces liquides ioniques, le BMIMCl a conduit à la formation d'ester gras de cellulose à faible DS et avec un caractère thermoplastique innovant. Le deuxième liquide ionique utilisé, découvert grâce à une étude turbidimétrique mise au point lors de ce travail de thèse, a permis d'obtenir des esters gras de cellulose à fort DS dans des conditions opératoires douces.

Abstract

The esterification of cellulose was performed in two non-conventional media. In one hand, cellulose esters with very low substitution degrees (DS) were synthesized in heterogeneous conditions (supercritical CO₂). In an other hand, esterification of cellulose was performed in homogeneous conditions (ionic liquids). In these conditions we obtained cellulose esters with a large range of DS. Among all the ionic liquids used, BMIMCl enable us to synthesize fatty cellulose esters with low DS and with an innovating thermoplastic behavior. Using the second ionic liquid, discovered by a turbiditric study used in this PhD, cellulose esters with high DS were obtained in mild conditions.